

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP03/13477

Rec'd PCT/PTO

21 DEC 2003

22.10.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2002年10月30日

出願番号  
Application Number: 特願2002-315726

[ST. 10/C]: [JP2002-315726]

出願人  
Applicant(s): 東レ株式会社

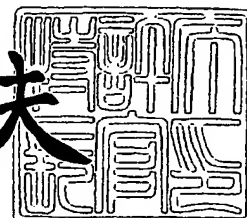
RECEIVED	
12 DEC 2003	
WIPO	PCT

PRIORITY  
DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年11月28日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 61A27500-A

【提出日】 平成14年10月30日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 D01F 8/00

【発明者】

    【住所又は居所】 静岡県三島市 4 8 4 5 番地 東レ株式会社三島工場内

    【氏名】 越智 隆志

【発明者】

    【住所又は居所】 静岡県三島市 4 8 4 5 番地 東レ株式会社三島工場内

    【氏名】 木代 明

【特許出願人】

    【識別番号】 000003159

    【住所又は居所】 東京都中央区日本橋室町 2 丁目 2 番 1 号

    【氏名又は名称】 東レ株式会社

    【代表者】 榊原 定征

    【電話番号】 077-533-8172

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 005186

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1

    【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

**【書類名】 明細書****【発明の名称】** ポリマーアロイ繊維**【特許請求の範囲】**

**【請求項 1】** 少なくとも 2 種の溶解性の異なる有機ポリマーからなる海島構造繊維であって、島成分が難溶解性ポリマー、海成分が易溶解ポリマーからなり、島ドメインの数平均直径が  $1 \sim 100 \text{ nm}$  であり、島ドメインの 60% 以上が直径  $1 \sim 100 \text{ nm}$  のサイズである、ポリマーアロイ繊維。

**【請求項 2】** 島ドメインの 60% 以上が直径差で  $30 \text{ nm}$  の範囲ある請求項 1 記載のポリマーアロイ繊維。

**【請求項 3】** 海ポリマーがアルカリ水溶液に易溶解である請求項 1 または 2 記載のポリマーアロイ繊維。

**【請求項 4】** 海ポリマーが熱水可溶性ポリマーである請求項 1 ～ 3 のうちいずれか 1 項記載のポリマーアロイ繊維。

**【請求項 5】** 島ポリマーの融点が  $165^\circ\text{C}$  以上である請求項 1 ～ 4 のうちいずれか 1 項記載のポリマーアロイ繊維。

**【請求項 6】** ウースター斑が 15% 以下である請求項 1 ～ 5 のうちいずれか 1 項記載のポリマーアロイ繊維。

**【請求項 7】** 強度が  $2.5 \text{ cN/dtex}$  以上である請求項 1 ～ 6 のうちいずれか 1 項記載のポリマーアロイ繊維。

**【請求項 8】** 請求項 1 ～ 7 記載のポリマーアロイ繊維を少なくとも一部に有する繊維製品。

**【請求項 9】** 請求項 8 記載の繊維製品から海ポリマーを溶出する、数平均直径が  $1 \sim 100 \text{ nm}$  のナノファイバーの製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、単糸繊度ばらつきの小さなナノファイバーの前駆体として好適なポリマーアロイ繊維に関するものである。

**【0002】**

**【従来の技術】**

ポリエチレンテレフタレート（P E T）やポリブチレンテレフタレート（P B T）に代表されるポリエステルやナイロン 6（N 6）やナイロン 6 6（N 6 6）に代表されるポリアミドといった重縮合系ポリマーは適度な力学特性と耐熱性を有するため、従来から衣料用途や産業資材用途の繊維に好適に用いられてきた。一方、ポリエチレン（P E）やポリプロピレン（P P）に代表される付加重合系ポリマーは適度な力学特性や耐薬品性、軽さを有するため、主として産業資材用途の繊維に好適に用いられてきた。

**【0 0 0 3】**

特にポリエステル繊維やポリアミド繊維は衣料用途に用いられてきたこともあり、ポリマー改質だけでなく、繊維の断面形状や極細糸による性能向上の検討も活発に行われてきた。このような検討の一つとして、海島複合紡糸を利用したポリエステルを超極細糸が生み出され、スエード調の人工皮革という大型新製品に結実していった。また、この超極細糸を一般衣料に適用し、通常の繊維では絶対に得られないピーチタッチの優れた風合いの衣料にも展開されている。さらに、衣料用途のみならず、ワイピングクロスといった生活資材や産業資材用途にも展開され、超極細繊維は現在の合成繊維の世界で確固たる地位を築いている。特に最近では、特開 2 0 0 1 - 1 2 5 2 号公報や特開 2 0 0 2 - 2 2 4 9 4 5 号公報に記載のようにコンピューターのハードディスク用の表面研磨布や、特開 2 0 0 2 - 1 0 2 3 3 2 号公報や特開 2 0 0 2 - 1 7 2 1 6 3 号公報に記載のように細胞吸着材のようなメディカル材料にまで応用が広がっている。

**【0 0 0 4】**

このため、さらにレベルの高い人工皮革や高質感衣料を得るために、より細い繊維が望まれていた。また、I T 産業の隆盛を支えるためハードディスクの大容量化が推進されているが、このためにはさらにハードディスクの記録密度を上げることが必須であり、そのためには、現在平均表面粗さが 1 n m 以上であるハードディスク表面をさらに平滑化することが必要である（目標は平均表面粗さ 0. 5 n m 以下）。このため、ハードディスク表面を磨くための研磨布に用いる繊維をさらに極細化したナノファイバーが望まれていた。

## 【0005】

しかしながら、現在の海島複合紡糸技術では単糸繊度は0.04 d t e x（直径2  $\mu$  m相当）が限界であり、ナノファイバーに対するニーズに充分応えられるレベルではなかった。また、ポリマーブレンド繊維により超極細糸を得る方法もある（特許文献1、2）が、ここで得られる単糸繊度も最も細くとも0.001 d t e x（直径0.4  $\mu$  m相当）であり、やはりナノファイバーに対するニーズに充分応えられるレベルではなかった。しかも、ここで得られる超極細糸の単糸繊度はポリマーブレンド繊維中での島ポリマーの分散状態で決定されるが、該公報で用いられているポリマーブレンド系、混練方法、紡糸方法では島ポリマーの分散が不十分であるため、得られる超極細糸の単糸繊度ばらつきが大きいものであった。このため、製品の性能が太い単糸群で決定され、超極細糸のメリットが十分発揮されないばかりか、品質安定性等にも問題があった。さらに、前述のハードディスク用の表面研磨布に用いた場合、繊度ばらつきが大きいことに起因し、砥粒を研磨布に均一に担持することができず、結果的にハードディスク表面の平滑性がかえって低下する問題もあった。

## 【0006】

ところで、最近、ポリマーブレンド法によるカーボンナノチューブ（CNT）前駆体を得る方法として、焼成により炭素化するポリマー（フェノール樹脂等）をシェルとするコアシェル微粒子と熱分解により消失するマトリックスポリマーをドライブレンドしておき、それを極低速で熔融押し出しすることによってドライブレンドで得た微分散構造を保存したまま糸状とし、それを束ねて再度熔融押し出しすることで炭素化し得るポリマーがマトリックスポリマーに微分散したポリマーアロイ繊維状物の製造方法が開発されつつある（特許文献3）。しかし、該公報記載のポリマーの組み合わせでは焼成という操作が必須であるため、CNTしか得られず、いわゆる有機ポリマーからなるナノファイバーを得ることは不可能であった。また、該方法のポイントであるコアシェル粒子の調整は、コア粒子にスプレードライ法でシェルポリマーを吹き付けているが、これでは元々直径ばらつきのあるコア粒子を用いているためさらに粒子直径がばらつきが拡大され、結果的に得られるCNTの直径ばらつきも非常に大きいものであった（細い物

もあるが太い物もある)。さらに、該公報には詳述されていないが、ポリエステルやポリアミド、ポリオレフィン等で工業的に採用されている通常の溶融紡糸を該方法に適用すると、濾過部などの溶融ポリマー流が攪乱される部分でコアシェル粒子同士が融着し、結果的に炭素化し得るポリマーの分散サイズは大きい物しか得られないのである。このため、ドライブレンドで得た分散状態をなるべく乱さないような工夫が必要であるが、現在の紡糸技術でこれを達成しようとする、ポリエステルやポリアミド、ポリオレフィン等で工業的に採用されている通常の溶融紡糸は不可能であり、代わりにバレルからポリマーを直接に極低速で押し出す、いわゆる「ろうそく紡糸」と呼ばれる方法を用いなければならなかった。しかし、この紡糸方法は紡糸速度が極低速であること、また単位時間あたりの吐出量は押し出しピストンにかかる気体圧力に依存するため、吐出量が不安定であるだけでなく冷却斑も発生しやすいため、結果的に得られるポリマーアロイ糸状物の糸長手方向の太細斑が過大になってしまう問題があった。これにより、得られるCNTの直径ばらつきがさらに拡大されてしまった。

#### 【0007】

一方、コアシェル粒子のサイズをなるべく均一化するために2段階ソープフリー重合により調製したポリメチルメタクリレート (PMMA) / ポリアクリロニトリル (PAN) コアシェル粒子 (直径200~600  $\mu\text{m}$ 程度) 懸濁液とPMMA粒子懸濁液とを混合した後、凍結乾燥することにより得たポリマーブレンド物を用いている例もある (非特許文献1)。しかし、これでも上記した溶融紡糸上の問題から糸長手方向に均一なポリマーアロイ繊維を得ることはできない。さらに、PMMAとPANでは溶解性にほとんど差が無いため、やはり焼成という操作が必須であり、いわゆる有機ポリマーからなるナノファイバーを得ることは不可能であった。また、ソープフリー重合はラジカル重合に限定されるため、ポリエステルやナイロンのような重縮合系ポリマーには適用不可能であった。

#### 【0008】

以上説明したように、繊維・繊維製品形状やポリマーに制約が無く、広く応用展開可能な単糸繊維ばらつきの小さなナノファイバーが求められていたにもかかわらず、その前駆体となる溶解性の異なるポリマーからなる超微分散ポリマーア

ロイ繊維は得られていなかった。

【0009】

【特許文献1】

特開平3-113082号公報(1~5ページ)

【0010】

【特許文献2】

特開平6-272114号公報(1~7ページ)

【0011】

【特許文献3】

特開2002-173308号公報(1~6ページ)

【0012】

【非特許文献1】

機能材料、vol. 21、No. 11、41-46(2001)。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、繊維・繊維製品形状やポリマーに制約が無く、広く応用展開可能な単糸繊維ばらつきの小さなナノファイバーを得るための前駆体として好適な、溶解性の異なるポリマーが超微分散したポリマーアロイ繊維を提供するものである。

【0014】

【課題を解決するための手段】

上記目的は、少なくとも2種の溶解性の異なる有機ポリマーからなる海島構造繊維であって、島成分が難溶解性ポリマー、海成分が易溶解ポリマーからなり、島ドメインの数平均直径が1~100nmであり、島ドメインの60%以上が直径1~100nmのサイズである、ポリマーアロイ繊維により達成される。

【0015】

【発明の実施の形態】

本発明でいう有機ポリマーとはポリエステルやポリアミド、またポリオレフィンに代表される熱可塑性ポリマーやフェノール樹脂等のような熱硬化性ポリマー

、DNAのような生体ポリマーのことを言うが、熱可塑性ポリマーが成形性の点から好ましい。中でもポリエステルやポリアミドに代表される重縮合系ポリマーは融点が高いものが多く、より好ましい。また、有機ポリマーには粒子、難燃剤、帯電防止剤等の添加物を含有させていても良い。またポリマーの性質を損なわない範囲で他の成分が共重合されていても良い

本発明では、2種の溶解性の異なる有機ポリマーからなる海島構造繊維を形成することが重要であるが、ここで溶解性とは、ある溶剤に対する溶解性の違いのことを言い、溶剤とはアルカリ溶液や酸性溶液、また有機溶媒、さらには超臨界流体等のことを言うものである。

#### 【0016】

また、本発明では溶剤で海ポリマーを簡単に除去するために、海ポリマーとして易溶解性ポリマー、島ポリマーとして難溶解性ポリマーとすることが重要である。また、易溶解性ポリマーとしてアルカリ水溶液に対して易溶解であるものを選ぶと、溶解設備に防爆設備が不要であり、コスト、汎用性の点から好ましい。アルカリ易溶解ポリマーとしてはポリエステル、ポリカーボネート等が挙げられ、共重合PETが特に好ましい。さらに、易溶解性ポリマーとして熱水可溶性ポリマーを選ぶと、廃液処理の負荷も軽減され、より好ましい。熱水可溶性ポリマーとしてはポリアルキレングリコール、ポリビニルアルコールやその誘導体、また5-ナトリウムスルホイソフタル酸高率共重合ポリエステル等が挙げられ、特にポリアルキレングリコールをエステル結合で鎖伸長して耐熱性を高めたポリマーや5-ナトリウムスルホイソフタル酸を10mol%以上共重合したPETが好ましい。

#### 【0017】

また、ポリマーアロイ繊維とした後の糸加工性、製編織、高次加工性を考慮すると、海ポリマーの融点あるいはビカット軟化温度、熱変形温度は160℃以上であることが好ましい。

#### 【0018】

また、島ポリマーの融点は165℃以上であるとナノファイバーとした際の耐熱性が良好であり好ましい。



## 【0019】

以上の観点から、本発明において好ましいポリマーの組み合わせとして以下のものが挙げられる。すなわち、海ポリマー／島ポリマー（溶剤）＝低融点ポリエステル／ナイロン（アルカリ水溶液）、熱水可溶性ポリマー／ナイロン（熱水）、熱水可溶性ポリマー／ポリエステル（熱水）、熱水可溶性ポリマー／ポリオレフィン（熱水）である。

## 【0020】

本発明では、単糸繊維ばらつきの小さなナノファイバーを得るために、ポリマーアロイ繊維中での島ドメインの数平均直径およびばらつきが重要である。これは、ポリマーアロイ繊維の横断面を透過型電子顕微鏡（TEM）で観察し、同一横断面内で無作為抽出した300個以上の島ドメイン直径を測定するが、これを少なくとも5カ所以上で行い、合計1500本以上の単糸直径を測定することで求めることができる。そして、測定は糸長手方向に互いに10m以上離れた位置で行うことが好ましい。

## 【0021】

ここで、数平均直径は以下のようにして求める。すなわち、測定した島ドメイン直径の単純な平均値を求める。島ドメインの数平均直径は1～100nmであることが重要である。これは、従来の海島複合紡糸による超極細糸に比べ単糸直径で1/100～1/1000という細さであり、従来の超極細糸とは全く異なる質感を持った衣料用布帛や従来よりもはるかにハードディスクの平滑性を向上し得る研磨布を得ることができるのである。島ドメインの数平均直径は好ましくは40～80nmである。

## 【0022】

また、島ドメインの直径ばらつきは、以下のようにして評価する。すなわち、島ドメインの面積を $S_i$ とし、その総和を総面積（ $S_1 + S_2 + \dots + S_n$ ）とする。また、同じ面積 $S$ の頻度（個数）を数え、その面積と頻度の積を総面積で割ったものをその島ドメインの面積比率とする。例えば、直径60nmの島ドメインの個数が350個、総面積が $3.64 \times 10^6 \text{ nm}^2$ の時の、この面積比率は $(3.14 \times 30 \text{ nm} \times 30 \text{ nm} \times 350) / (3.64 \times 10^6 \text{ nm}^2) \times 100\%$

= 27.2%となる。これはポリマーアロイ繊維中の島成分全体に対する各サイズの島ドメインの体積分率に相当し、これが大きい島ドメイン成分が、ナノファイバーとした時に全体の性質に対する寄与が大きいことになる。本発明のポリマーアロイ繊維中の島ドメインは、面積比率の60%以上が直径で1~100nmの範囲にあることが重要である。これは、ナノファイバーとした際にほとんどの単糸が直径100nm以下という従来にない細いナノファイバーとできることを意味するものである。これにより、ナノファイバーの機能を充分発揮することができ、また製品の品質安定性も良好とすることができ、さらに、前述のハードディスク用の表面研磨布に用いた場合、織度ばらつきが小さいため、ナノファイバーでも砥粒を均一に担持することが可能となり、結果的にハードディスク表面の平滑性を飛躍的に向上することができるのである。直径1~100nmの範囲の面積比率は好ましくは75%以上、より好ましくは90%、さらに好ましくは95%以上、最も好ましくは98%以上である。

#### 【0023】

また、島ドメインの面積比率が高い部分が、より島ドメインの直径が小さい成分に集中していることが好ましく、面積比率の60%以上が直径1~80nmの範囲である。より好ましくは、面積比率の75%以上が直径1~80nmの範囲である。

#### 【0024】

また、島ドメインの直径ばらつきのもう一つの指標が島ドメイン直径差が30nmの幅に入る島ドメインの面積比率であるが、これは、度数分布の半値幅、あるいは中心直径付近へのばらつきの集中度に対応するパラメータであり、この面積比率が高いほどばらつきが小さいことを意味している。本発明では、直径差が30nmの幅に入る島ドメインの面積比率が60%以上であることが好ましい。より好ましくは70%以上、さらに好ましくは75%以上である。

#### 【0025】

以上のようにポリマーアロイ繊維横断面中での島ドメインのサイズおよびそのばらつきが重要であることを述べたが、ナノファイバー化した後の繊維製品の品質安定性の点から糸長手方向の太細斑も小さいことが好ましい。特に、ナノファ

イバーを研磨布に用いた際にはスクラッチ（被研磨物表面の傷）の大きさや数に大きく影響する。このため、本発明のポリマーアロイ繊維のウースター斑は15%以下とすることが好ましく、より好ましくは5%以下、さらに好ましくは3%以下である。

#### 【0026】

また、本発明のポリマーアロイ繊維は強度が $2.5 \text{ cN/dtex}$ 以上、伸度が25%以上であると、撚糸、製編織等の工程での毛羽の発生や糸切れ等のトラブルが少なく好ましい。強度は好ましくは $3 \text{ cN/dtex}$ 以上である。また、沸騰水収縮率は25%以下であると、海ポリマーの溶出処理の際の布帛の寸法変化が小さく好ましい。

#### 【0027】

本発明のポリマーアロイ繊維の製造方法は特に限定されるものではないが、例えば以下のような方法を採用することができる。

#### 【0028】

すなわち、2種類以上の溶剤に対する溶解性の異なるポリマーをアロイ化したポリマーアロイ溶融体となし、これを紡糸した後、冷却固化して繊維化する。そして必要に応じて延伸・熱処理を施しポリマーアロイ繊維を得る。島ドメインの分散状態は直接ナノファイバー直径に影響するため、アロイ化するポリマーの混練が非常に重要であり、本発明では押出混練機や静止混練器等によって高混練することが好ましい。なお、単純なチップブレンド（特許文献2）では混練が不足するため、本発明のように数十nmサイズで島を分散させることは困難である。

#### 【0029】

具体的に混練を行う際の目安としては、組み合わせるポリマーにもよるが、押出混練機を用いる場合は、2軸押出混練機を用いることが好ましく、静止混練器を用いる場合は、その分割数は100万以上とすることが好ましい。

#### 【0030】

また、島ポリマーを数十nmサイズで超微分散させるには、ポリマーの組み合わせも重要である。

#### 【0031】

島ドメイン（ナノファイバー断面）を円形に近づけるためには、島ポリマーと海ポリマーは非相溶であることが好ましい。しかしながら、単なる非相溶ポリマーの組み合わせでは島ポリマーが十分に超微分散化し難い。このため、組み合わせるポリマーの相溶性を最適化することが好ましいが、このための指標の一つが溶解度パラメータ（S P 値）である。S P 値とは（蒸発エネルギー／モル容積） $1/2$ で定義される物質の凝集力を反映するパラメータであり、S P 値が近い物同士では相溶性が良いポリマーアロイが得られる可能性がある。S P 値は種々のポリマーで知られているが、例えば「プラスチック・データブック」旭化成アミダス株式会社／プラスチック編集部共編、189 ページ等に記載されている。2つのポリマーのS P 値の差が $1 \sim 9 \text{ (MJ/m}^3\text{)}^{1/2}$ であると、非相溶化による島ドメインの円形化と超微分散化が両立させやすく好ましい。例えばN6とPETはS P 値の差が $6 \text{ (MJ/m}^3\text{)}^{1/2}$ 程度であり好ましい例であるが、N6とPEはS P 値の差が $11 \text{ (MJ/m}^3\text{)}^{1/2}$ 程度であり好ましくない例として挙げられる。

#### 【0032】

また、ポリマー同士の融点差が $20^\circ\text{C}$ 以下であると、特に押出混練機を用いた混練の際、押出混練機中での融解状況に差を生じにくいため高効率混練しやすく、好ましい。また、熱分解や熱劣化し易いポリマーを1成分に用いる際は、混練や紡糸温度を低く抑える必要があるが、これにも有利となるのである。ここで、非晶性ポリマーの場合は融点が存在しないためビカット軟化温度あるいは熱変形温度でこれに代える。

#### 【0033】

さらに、熔融粘度も重要であり、島を形成するポリマーの方を低く設定すると剪断力による島ポリマーの変形が起こりやすいため、島ポリマーの微分散化が進みやすくナノファイバー化の観点からは好ましい。ただし、島ポリマーを過度に低粘度にすると海化しやすくなり、繊維全体に対するブレンド比を高くできないため、島ポリマー粘度は海ポリマー粘度の $1/10$ 以上とすることが好ましい。

#### 【0034】

ポリマーアロイ中では、島ポリマーと海ポリマーが非相溶であるため、島ポリ

マー同士は凝集した方が熱力学的に安定である。しかし、島ポリマーを無理に超微分散化するために、このポリマーアロイでは通常の分散径の大きいポリマーブレンドに比べ、非常に不安定なポリマー界面が多くなっている。このため、このポリマーアロイを単純に紡糸すると、不安定なポリマー界面が多いため、口金からポリマーを吐出した直後に大きくポリマー流が膨らむ「バラス現象」が発生したり、ポリマーアロイ表面の不安定化による曳糸性不良が発生し、糸の太細斑が過大となるばかりか、紡糸そのものが不能となる場合がある（超微分散ポリマーアロイの負の効果）。このような問題を回避するため、口金から吐出する際の、口金孔壁とポリマーとの間の剪断応力を低くすることが好ましい。ここで、口金孔壁とポリマーとの間の剪断応力はハーゲンポワズユの式（剪断応力（ $\text{dyne/cm}^2$ ） $= R \times P / 2L$ ）から計算する。ここで  $R$ ：口金吐出孔の半径（ $\text{cm}$ ）、 $P$ ：口金吐出孔での圧力損失（ $\text{dyne/cm}^2$ ）、 $L$ ：口金吐出孔長（ $\text{cm}$ ）である。また  $P = (8L\eta Q / \pi R^4)$  であり、 $\eta$ ：ポリマー粘度（ $\text{poise}$ ）、 $Q$ ：吐出量（ $\text{cm}^3/\text{sec}$ ）、 $\pi$ ：円周率である。例えば、通常のポリエステルを溶融紡糸では口金孔壁とポリマーとの間の剪断応力は  $5 \times 10^6 \text{ dyne/cm}^2$  以上であるが、本発明のようなポリマーアロイを溶融紡糸する際は  $2 \times 10^6 \text{ dyne/cm}^2$  以下とすることが好ましい。このためには、口金孔径は大きく、口金孔長は短くする傾向であるが、過度にこれを行うと口金孔でのポリマーの計量性が低下し、織度斑や紡糸性悪化が発生してしまうため、吐出孔より上部にポリマー計量部を有する口金を用いることが好ましい。ポリマー計量部は、具体的には孔径を吐出孔より絞った部位とすることが好ましい。

#### 【0035】

また、溶融紡糸での曳糸性や紡糸安定性を十分確保する観点から、口金面温度は母ポリマーの融点から  $25^\circ\text{C}$  以上とすることが好ましい。

#### 【0036】

上記したように、本発明で用いる超微分散化したポリマーアロイを紡糸する際は、紡糸口金設計が重要であるが、糸の冷却条件も重要である。上記したようにポリマーアロイは非常に不安定な溶融流体であるため、口金から吐出した後に速やかに冷却固化させることが好ましい。このため、口金から冷却開始までの距離

は1～15 cmとすることが好ましい。ここで、冷却開始とは糸の積極的な冷却が開始される位置のことを意味するが、実際の熔融紡糸装置ではチムニー上端部でこれに代える。

#### 【0037】

紡糸速度は特に限定されないが、紡糸過程でのドラフトを高くする観点から高速紡糸ほど好ましい。紡糸ドラフトとしては100以上とすることが、ポリマーアロイ繊維中の島ドメイン直径を小さくする観点から好ましい。

#### 【0038】

また、紡糸されたポリマーアロイ繊維には延伸・熱処理を施すことが好ましいが、延伸の際の予熱温度は島ポリマーのガラス転移温度 ( $T_g$ ) 以上の温度することで、糸斑を小さくすることができ、好ましい。また、本発明のポリマーアロイ繊維には捲縮加工、混織、実撚り等自由に糸加工を施すことができる。

#### 【0039】

本製造方法は、以上のようなポリマーの組み合わせ、紡糸・延伸条件の最適化を行うことで、島ポリマーが数十 nm に超微分散化し、しかも糸長手方向にも糸斑の小さなポリマーアロイ繊維を得ることを可能にするものである。

#### 【0040】

以上のようにして得られる本発明のポリマーアロイ繊維はナノファイバーの前駆体として好適である。例えば、これを用いて織物や編物あるいは不織布、綿等の繊維製品に加工した後、溶剤で海ポリマーを除去することでナノファイバーからなる繊維製品を容易に得ることができる。その際、溶剤としては水溶液系のものを用いることが、防爆装置不要によるコストダウンや設備汎用性、また環境負荷を低減する観点から好ましい。具体的にはアルカリ水溶液や熱水を用いることが好ましい。このため、易溶解ポリマーとしては、ポリエステル等のアルカリ加水分解されるポリマーやポリアルキレングリコールやポリビニルアルコールおよびそれらの誘導体等の熱水可溶性ポリマーが好ましい。

#### 【0041】

上記製造方法により得られたナノファイバーは繊維長が数十  $\mu$  m から場合によっては cm オーダー以上であり、しかもそれぞれのナノファイバーがところどこ

ろ接着したり絡み合い、横断面あたり数千本～数十万本といった無数のナノファイバーが自己凝集して1本の糸を形成した紡績糸形状のナノファイバー集合体となるのである。

#### 【0042】

また、上記製造方法において、特に口金直上に静止混練器を位置させた場合にはナノファイバーが理論上無限に伸びた長繊維形状のナノファイバー集合体が得られる場合もある。

#### 【0043】

また、上記製造方法で得られるナノファイバー集合体は紡績糸形状あるいは長繊維形状とできるが、これらは、ナノファイバー同士が1次元で配向した集合体が有限の長さで連続している、すなわち1次元に配向したナノファイバー集合体とできる。

#### 【0044】

また、このナノファイバー集合体は単糸直径が従来の超極細糸の $1/10 \sim 1/100$ 以下であるため、比表面積が飛躍的に大きくなるという特徴がある。このため、通常の超極細糸程度では見られなかったナノファイバー特有の性質を示す。

#### 【0045】

例えば、吸着特性の大幅な向上が挙げられる。実際に、水蒸気の吸着、すなわち吸湿性能を本発明により得られるポリアミドナノファイバー集合体と通常のポリアミド超極細糸で比較してみると、通常のポリアミド超極細糸では吸湿率が2%程度なのに比べ本発明により得られるポリアミドナノファイバー集合体では吸湿率も%に達する場合もあった。吸湿性能は衣料用途では快適性の点から非常に重要な性質である。もちろん、水蒸気以外にも塩素やトリハロメタン、環境ホルモン、重金属化合物のような有害物質の吸着特性にも優れている。さらに、芳香物質や有用物質の収法性にも優れている。

#### 【0046】

さらに、本発明により得られるナノファイバー集合体では、ナノファイバー同士に多数の数nm～数百nm程度の間隙が生まれるため、超多孔性材料のような

特異的な性質を示す場合もある。

#### 【0047】

例えば、本発明により得られるナノファイバー集合体では、含水性、保水性がたかくなるのみならず、以下のような特異な性質を示す場合がある。すなわち、通常のポリアミド超極細糸では吸水による糸長手方向の膨潤率が3%程度なのに比べ本発明により得られるポリアミドナノファイバー集合体では膨潤率が7%に達する場合もある。しかもこの吸水膨潤は乾燥すると元の長さに戻るため、可逆的な寸法変化である。この可逆的な吸水／乾燥による糸長手方向の膨潤は布帛のソイルリリース性の観点からは重要な特性であり、5%以上であることが好ましい。ここで、ソイルリリース性とは、洗濯によって汚れが落ちやすい性質のことを言う。これは上述したように、吸水することによりナノファイバー集合体が糸長手方向に吸水膨潤し織物や編物中の繊維間空隙（織目、編目）を拡げるため、繊維間に付着した汚れが容易に除去できるためである。

#### 【0048】

なお、本発明により得られるナノファイバー集合体を衣料用途に用いると、絹のようなきしみ感やレーヨンのようなドライ感のある優れた風合いの繊維製品を得ることができる。さらに、バフイング等により、ナノファイバー集合体からナノファイバーを開繊させることにより、従来では考えられなかった超ピーチ感や人肌のようなしっとりとしたタッチの優れた風合いの繊維製品を得ることもできる。さらに、水等の液体を吸収することで特異な粘着性を示す場合もある。

#### 【0049】

本発明により得られるナノファイバー集合体の強度は $1\text{ cN/dtex}$ 以上であれば繊維製品の力学物性を向上できるため好ましい。ナノファイバー集合体の強度は、より好ましくは $2\text{ cN/dtex}$ 以上である。

#### 【0050】

本発明により得られるナノファイバー集合体は、従来とは異なり、長繊維、短繊維、不織布、熱成形体等様々な繊維製品形態を採ることができる。そして、シャツやブルゾン、パンツ、コート、人工皮革といった衣料用途のみならず、カップやパッド等の衣料資材用途、カーテンやカーペット、マット、家具等のイン



テリア用途、さらに車両内装用途、ワイピングクロス、研磨布、フィルター等の産業資材用途、浄水装置や有害物質除去装置のような環境浄化用途、細胞吸着材のようなメディカル用途にも好適に用いることができる。また、特異な粘着性を活かしたバインダー用途、メディカル用途、生活資材用途等にも展開可能である。さらに、本発明により得られるナノファイバーに種々のコーティングを行い吸湿、撥水、難燃、絶縁等の機能材料得たり、ナノファイバーを鋳型にして有機および無機ポリマー生成させることにより、新規な複合材料を得ることも可能である。

#### 【0051】

なお、本発明のポリマーアロイ繊維は、以上のようなナノファイバー前駆体としてだけでなく、ナノファイバー化しないでポリマーアロイ材料として用いることももちろん可能である。

#### 【0052】

##### 【実施例】

以下、本発明を実施例を用いて詳細に説明する。なお、実施例中の測定方法は以下の方法を用いた。

#### 【0053】

##### A. ポリマーの溶融粘度

東洋精機キャピログラフ 1B によりポリマーの溶融粘度を測定した。なお、サンプル投入から測定開始までのポリマーの貯留時間は 10 分とした。

#### 【0054】

##### B. 融点

Perkin Elmer DSC-7 を用いて 2nd run でポリマーの融解を示すピークトップ温度をポリマーの融点とした。この時の昇温速度は 16℃/分、サンプル量は 10mg とした。

#### 【0055】

##### C. 口金吐出孔での剪断応力

口金孔壁とポリマーとの間の剪断応力はハーゲンポワズユの式（剪断応力（ $\text{dyne/cm}^2$ ） $= R \times P / 2L$ ）から計算する。ここで R：口金吐出孔の半径

(cm)、 $P$ ：口金吐出孔での圧力損失 ( $\text{dyne}/\text{cm}^2$ )、 $L$ ：口金吐出孔長 (cm) である。また  $P = (8 L \eta Q / \pi R^4)$  であり、 $\eta$ ：ポリマー粘度 (poise)、 $Q$ ：吐出量 ( $\text{cm}^3/\text{sec}$ )、 $\pi$ ：円周率である。ここで、ポリマー粘度は口金吐出孔の温度、剪断速度での値を用いる。

#### 【0056】

D. ポリマーアロイ繊維のウースター斑 (U%)

ツェルベガーウスター株式会社製 USTER TESTER 4 を用いて給糸速度 200 m/分でノーマルモードで測定を行った。

#### 【0057】

E. TEMによる繊維横断面観察

繊維の横断面方向に超薄切片を切り出し、透過型電子顕微鏡 (TEM) で繊維横断面を観察した。また、必要に応じて金属染色を施した。

#### 【0058】

TEM装置：日立社製 H-7100FA 型

F. 島ドメインの数平均直径

島ドメインの数平均直径は以下のようにして求める。すなわち、TEMによる繊維横断面写真を画像処理ソフト (WINROOF) を用いて島ドメインの円換算による直径を求め、その単純な平均値を求めた。この時、平均に用いる島ドメイン数は同一横断面内で無作為抽出した 300 以上の島ドメインを測定したが、これをポリマーアロイ繊維の長手方向で互いに 10 m 以上離れた 5 カ所で行い、合計 1500 本以上の単糸直径を用いて計算した。

#### 【0059】

G. 島ドメインの直径ばらつき

島ドメインの直径ばらつきは、以下のようにして評価する。すなわち、上記数平均直径を求める際に使用したデータを用い、島ドメインそれぞれの横断面面積を  $S_i$  としその総和を総面積 ( $S_1 + S_2 + \dots + S_n$ ) とする。また、同じ直径 (面積) を持つ島ドメインの頻度 (個数) を数え、その積を総繊維度で割ったものをその島ドメインの面積比率とする。

#### 【0060】

#### H. 島ドメインの直径ばらつき幅

島ドメインの直径ばらつき幅は以下のようにして評価する。すなわち、島ドメインの数平均直径の中心値付近あるいは面積比率が高い部分で単糸直径差が 30 nm の幅に入る島ドメインの面積比率で評価する。これも上記数平均直径を求める際に使用したデータを用いた。実施例表 2、5、8、11 に記載の直径範囲は単糸直径差 30 nm の範囲を示し、例えば 55～84 nm とは 55 nm 以上 84 nm 以下の単糸直径差 30 nm の範囲を示している。また、面積比率はこの直径範囲のナノファイバーの面積比率を示している。

#### 【0061】

#### I. SEM 観察

繊維に白金-パラジウム合金を蒸着し、走査型電子顕微鏡で繊維側面を観察した。

#### 【0062】

SEM 装置：日立社製 S-4000 型

#### J. 力学特性

ナノファイバー集合体 10 m の重量を  $n = 5$  回測定し、これの平均値からナノファイバー集合体の繊度 (dtex) を求めた。そして、室温 (25℃) で、初期試料長 = 200 mm、引っ張り速度 = 200 mm/分とし、JIS L1013 に示される条件で荷重-伸長曲線を求めた。次に破断時の荷重値を初期の繊度で割り、それを強度とし、破断時の伸びを初期試料長で割り伸度として強伸度曲線を求めた。

#### 【0063】

#### K. 吸湿性 ( $\Delta MR$ )

サンプルを秤量瓶に 1～2 g 程度はかり取り、110℃に 2 時間保ち乾燥させ重量を測定し ( $W_0$ )、次に対象物質を 20℃、相対湿度 65% に 24 時間保持した後重量を測定する ( $W_{65}$ )。そして、これを 30℃、相対湿度 90% に 24 時間保持した後重量を測定する ( $W_{90}$ )。そして、以下の式にしたがい計算を行う。

#### 【0064】

$$MR65 = [(W65 - W0) / W0] \times 100\% \quad \dots \quad (1)$$

$$MR90 = [(W90 - W0) / W0] \times 100\% \quad \dots \quad (2)$$

$$\Delta MR = MR90 - MR65 \quad \dots \quad (3)$$

#### L. 可逆的水膨潤性および糸長手方向の膨潤率

繊維を 60℃で 4 時間乾燥した後、原長 (L0) を測定する。そしてこの繊維を 25℃の水に 10 分間浸漬した後、水から取り出し素早く処理後長 (L1) を測定する。さらにこの繊維を 60℃で 4 時間乾燥後、乾燥後長 (L2) を測定する。そして、乾燥/水浸漬の 3 回繰り返し、3 回目の糸長手方向の膨潤率が 1 回目の糸長手方向の膨潤率に対して 50%以上であれば可逆的水膨潤性を有しているとした。糸長手方向の膨潤率は以下のようにして計算した。なお、繊維の長さは、繊維の 2 カ所に色つきの糸を結びその間の距離を測定した。この距離は約 100 mm となるようにした。

#### 【0065】

$$\text{糸長手方向の膨潤率 (\%)} = ((L1 - L0) / L0) \times 100 (\%)$$

#### 実施例 1

熔融粘度 530 poise (262℃、剪断速度 121.6 sec<sup>-1</sup>)、融点 220℃の N6 (20 重量%) と熔融粘度 3100 poise (262℃、剪断速度 121.6 sec<sup>-1</sup>)、融点 235℃のイソフタル酸を 8 mol%、ビスフェノール A を 4 mol% 共重合した融点 225℃の共重合 PET (80 重量%) を 2 軸押し出し混練機で 260℃で混練してポリマーアロイチップを得た。このポリマーアロイを 275℃の熔融部 2 で熔融し、紡糸温度 280℃のスピンブロック 3 に導いた。そして、限界濾過径 15 μm の金属不織布でポリマーアロイ溶融体を濾過した後、口金面温度 262℃とした口金 5 から熔融紡糸した (図 12)。この時、口金としては図 13 に示すように吐出孔上部に直径 0.3 mm の計量部 12 を備えた、吐出孔径 14 が 0.7 mm、吐出孔長 13 が 1.75 mm のものを用いた。そして、この時の単孔あたりの吐出量は 1.0 g/分とした。この時の口金孔壁とポリマーの間の剪断応力は 5.8 × 10<sup>5</sup> dyne/cm<sup>2</sup> (ポリマーアロイの粘度は 1400 poise、262℃、剪断速度 416 sec<sup>-1</sup>) と充分低いものであった。さらに、口金下面から冷却開始点 (チムニー 6 の上

端部)までの距離は9 cmであった。吐出された糸条は20℃の冷却風で1 mにわたって冷却固化され、口金5から1.8 m下方に設置した給油ガイド8で給油された後、非加熱の第1引き取りローラー9および第2引き取りローラー10を介して900 m/分で巻き取られた。この時の紡糸性は良好であり、24時間の連続紡糸の間の糸切れはゼロであった。そして、これを第1ホットローラー17の温度を90℃、第2ホットローラー18の温度を130℃として延伸熱処理した(図14)。この時、第1ホットローラー17と第2ホットローラー18間の延伸倍率を3.2倍とした。得られたポリマーアロイ繊維は120 d t e x、36フィラメント、強度4.0 c N/d t e x、伸度35%、U%=1.7%の優れた特性を示した。また、得られたポリマーアロイ繊維の横断面をTEMで観察したところ、共重合PETが海(薄い部分)、N6(濃い部分)が島の海島構造を示し(図1)、島N6の数平均による直径は53 nmであり、N6が超微分散化したポリマーアロイ繊維が得られた。TEM写真から解析した島ドメインの数平均直径のヒストグラムを図2(直径v s 個数)、図3(直径v s 面積比率)に示すが、この時、直径で10 nm刻みで本数(頻度)および面積比率を数えた。直径で10 nm刻みとは、例えば直径45~54 nmのものは直径50 nm、また糸直径65~74 nmのものは直径70 nmとして数えたことを意味している。なお、ポリマーアロイ繊維の物性は表2に示した。

#### 【0066】

ここで得られたポリマーアロイ繊維を用いて丸編みを作製し、これを3%の水酸化ナトリウム水溶液(90℃、浴比1:100)で2時間浸漬することでポリマーアロイ繊維中の共重合PETの99%以上を加水分解除去した。その後、水洗し、無張力下で風乾した。この結果得られた、N6単独糸からなる丸編みは、海島構造である共重合PETが除去されたにもかかわらず、マクロに見るとあたかも連続糸や紡績糸のように連続しており、丸編み形状を保っていた。そして、この丸編みは通常のN6繊維からなる丸編みとは全く異なり、ナイロン特有の「ヌメリ感」が無く、逆にレーヨンのような「ドライ感」を有する物であった。

#### 【0067】

このN6単独糸からなる丸編みから糸を引きだし、まず光学顕微鏡で繊維側面

観察を行ったところ、アルカリ処理前の繊維に比べ繊維径が約  $2/3$  程度になっており、海ポリマーを除去することによって繊維半径方向に収縮が起こっていることが分かった（図4）。次に、これの繊維側面をSEMにより観察したところ、この糸は1本の糸ではなく無数のナノファイバーがところどころ接合しながら繋がったナノファイバー集合体であることが分かった（図5）。また、このN6 ナノファイバー集合体のナノファイバー同士の間隔は数十～200 nm程度であり、極めて微小な空隙が存在していた。さらにこれの繊維横断面をTEMによって観察した結果を図6に示すが、ナノファイバーの単糸直径は数十 nm程度であることがわかった。そして、このN6 ナノファイバーの単糸繊維度およびそのばらつきをポリマーアロイ繊維中の島ドメイン解析方法に準じて解析した結果、ナノファイバーの数平均による単糸直径は56 nm ( $3 \times 10^{-5}$  d t e x) と従来にない細さであった。また、単糸繊維度が  $1 \times 10^{-7} \sim 9 \times 10^{-5}$  d t e x（単糸直径で1～100 nm）の繊維比率は99%であり、特に単糸直径で55～84 nmの間に入る単糸繊維比率は71%であり、単糸繊維度ばらつきはごく小さいものであった。なお、繊維比率はナノファイバー直径から算出され、ポリマーアロイ繊維での面積比率に相当するものである。なお、ナノファイバーの直径は表3に示した。

#### 【0068】

また、このN6 単独からなる丸編みの吸湿率 ( $\Delta MR$ ) を測定したところ、6%と綿を凌駕する優れた吸湿性を示した。さらに、このN6 ナノファイバー集合体からなる糸の水に対する糸長手方向の膨潤性を調べたところ、可逆的に吸水膨潤／乾燥収縮を繰り返した（図7）。糸長手方向の吸水膨潤率は7%と、通常のN6 繊維の3%に比べはるかに高い値であった。また、このN6 ナノファイバー集合体からなる糸の力学特性を測定したところ、強度  $2.0 \text{ cN/d t e x}$ 、伸度50%であった。

#### 【0069】

さらに、この丸編みにバフィングを施したところ、従来の超極細繊維では到達し得なかった超ピーチ感や人肌のようなしっとりとしたみずみずしい優れた風合いを示した。

## 【0070】

このように本発明のポリマーアロイ繊維を前駆体とすることにより、従来にないナノファイバー集合体およびそれからなる繊維製品を得ることができた。

## 【0071】

## 実施例 2

N6を溶融粘度 $2120 \text{ poise}$  ( $262^\circ\text{C}$ 、剪断速度 $121.6 \text{ sec}^{-1}$ )、融点 $220^\circ\text{C}$ のN6 (20重量%)として、実施例1と同様に2軸押出混練機を用いポリマーアロイチップを得た。そして、単孔あたりの吐出量は $1.0 \text{ g/分}$ 、口金孔壁とポリマーの間の剪断応力は $7.1 \times 10^5 \text{ dyne/cm}^2$  (ポリマーアロイの粘度は $1700 \text{ poise}$ 、 $262^\circ\text{C}$ 、剪断速度 $416 \text{ sec}^{-1}$ )として実施例1と同様に溶融紡糸を行い、ポリマーアロイ未延伸糸を得た。この時の紡糸性は良好であり、24時間の連続紡糸の間の糸切れはゼロであった。そして、これを延伸倍率を3.0倍として、やはり実施例1と同様に延伸し、 $128 \text{ dtex}$ 、36フィラメント、強度 $4.1 \text{ cN/dtex}$ 、伸度37%、 $U\% = 1.2\%$ の優れた特性を有するポリマーアロイ繊維を得た。得られたポリマーアロイ繊維の横断面をTEMで観察したところ、実施例1同様、共重合PETが海、N6が島の海島構造を示し、島N6の数平均による直径は $40 \text{ nm}$ であり、N6が超微分散化したポリマーアロイ繊維が得られた。なお、ポリマーアロイ繊維の物性は表2に示した。

## 【0072】

ここで得られたポリマーアロイ繊維を用いて実施例1同様に、アルカリ処理により紡績糸形状のナノファイバー集合体を得た。さらにこれらのナノファイバーの単糸繊維度ばらつきを実施例1同様に解析した結果、ナノファイバーの数平均による単糸直径は $43 \text{ nm}$  ( $2 \times 10^{-5} \text{ dtex}$ )と従来にない細さであり、単糸繊維度ばらつきも非常に小さいものであった。なお、ナノファイバーの直径は表3に示した。

## 【0073】

このN6ナノファイバー集合体からなる糸は、強度 $2.2 \text{ cN/dtex}$ 、伸度50%であった。

## 【0074】

さらに、この丸編みにバフィングを施したところ、従来の超極細繊維では到達し得なかった超ピーチ感や人肌のようなしっとりとしたみずみずしい優れた風合いを示した。

## 【0075】

## 実施例 3

N6 を熔融粘度 5000 poise (262℃、剪断速度 121.6 sec<sup>-1</sup>)、融点 220℃の N6 (20 重量%) として実施例 2 と同様に熔融紡糸を行った。この時の口金孔壁とポリマーの間の剪断応力は  $8.3 \times 10^5 \text{ dyne/cm}^2$  (ポリマーアロイの粘度は 2000 poise、262℃、416 sec<sup>-1</sup>) として実施例 1 と同様に熔融紡糸を行い、ポリマーアロイ未延伸糸を得た。この時の紡糸性は良好であり、24 時間の連続紡糸の間の糸切れはゼロであった。そして、これをやはり実施例 2 と同様に延伸・熱処理して 128 dtex、36 フィラメント、強度 4.5 cN/dtex、伸度 37% の、U%=1.9% の優れた特性を有するポリマーアロイ繊維を得た。得られたポリマーアロイ繊維の横断面を TEM で観察したところ、実施例 1 同様、共重合 PET が海、N6 が島の海島構造を示し、島 N6 の数平均による直径は 60 nm であり、N6 が超微分散化したポリマーアロイ繊維が得られた。ポリマーアロイ繊維の物性は表 2 に示した。

## 【0076】

ここで得られたポリマーアロイ繊維を用いて実施例 1 同様に、アルカリ処理により紡績糸形状のナノファイバー集合体を得た。さらにこれらのナノファイバーの単糸繊維ばらつきを実施例 1 同様に解析した結果、ナノファイバーの数平均による単糸直径は 65 nm ( $4 \times 10^{-5} \text{ dtex}$ ) と従来にない細さであり、単糸繊維ばらつきも非常に小さいものであった。なお、ナノファイバーの直径は表 3 に示した。

## 【0077】

この N6 ナノファイバー集合体からなる糸は、強度 2.4 cN/dtex、伸度 50% であった。



## 【0078】

さらに、この丸編みにバフィングを施したところ、従来の超極細繊維では到達し得なかった超ピーチ感や人肌のようなしっとりとしたみずみずしい優れた風合いを示した。

## 【0079】

## 実施例 4

N6 をブレンド比をポリマーアロイ全体に対し 50 重量%として、実施例 3 と同様に熔融紡糸を行った。この時の口金孔壁とポリマーの間の剪断応力は  $1.5 \times 10^6 \text{ dyne/cm}^2$  として実施例 1 と同様に熔融紡糸を行い、ポリマーアロイ未延伸糸を得た。この時の紡糸性は良好であり、24 時間の連続紡糸の間の糸切れはゼロであった。そして、これをやはり実施例 2 と同様に延伸・熱処理して  $128 \text{ dtex}$ 、36 フィラメント、強度  $4.3 \text{ cN/dtex}$ 、伸度 37%、 $U\% = 2.5\%$  の優れた特性を有するポリマーアロイ繊維を得た。得られたポリマーアロイ繊維の横断面を TEM で観察したところ、実施例 1 同様、共重合 PET が海、N6 が島の海島構造を示し、島 N6 の数平均による直径は  $80 \text{ nm}$  であり、N6 が超微分散化したポリマーアロイ繊維が得られた。

## 【0080】

ここで得られたポリマーアロイ繊維を用いて実施例 1 同様に、アルカリ処理により紡績糸形状のナノファイバー集合体を得た。ただし、この時は  $140^\circ\text{C}$ 、張力下で乾燥を行った。さらにこれらのナノファイバーの単糸繊度ばらつきを実施例 1 同様に解析した結果、ナノファイバーの数平均による単糸直径は  $84 \text{ nm}$  ( $6 \times 10^{-5} \text{ dtex}$ ) と従来にない細さであり、単糸繊度ばらつきも非常に小さいものであった。

## 【0081】

また、この N6 ナノファイバー集合体からなる糸は、強度  $2.6 \text{ cN/dtex}$ 、伸度 50% であった。

## 【0082】

## 比較例 1

熔融粘度  $1800 \text{ poise}$  ( $290^\circ\text{C}$ 、剪断速度  $121.6 \text{ sec}^{-1}$ )、融

点 255℃ の P E T を島成分に、熔融粘度 1000 p o i s e (290℃、剪断速度 121.6 s e c<sup>-1</sup>)、ビカット軟化温度 107℃ のポリスチレン (P S) を海成分に用いて、特開昭 53-106872 号公報の実施例 1 記載のように海島複合糸を得た。島ドメインの数平均直径は 2.0 μ m と大きいものであった。そして、これをやはり特開昭 53-106872 号公報の実施例記載のようにトリクロエチレン処理により P S を 99% 以上除去して超極細糸を得た。この繊維横断面を T E M 観察したところ、超極細糸の単糸直径は 2.0 μ m (0.04 d t e x) と大きいものであった。

### 【0083】

#### 比較例 2

熔融粘度 500 ポイズ (280℃、121.6 s e c<sup>-1</sup>)、融点 220℃ の N 6 と熔融粘度 2100 ポイズ (280℃、121.6 s e c<sup>-1</sup>)、融点 255℃ の P E T を N 6 ブレンド比を 20 重量% となるようにチップブレンドした後、290℃ で熔融し、紡糸温度を 296℃、口金面温度 280℃、口金孔数 36、吐出孔径 0.30 mm、吐出孔長 50 mm のずん胴口金として実施例 1 と同様に熔融紡糸を行い、紡糸速度 1000 m/分 で未延伸糸を巻き取った。ただし、単純なチップブレンドであり、ポリマー同士の融点差も大きいため N 6 と P E T のブレンド斑が大きく、口金下で大きなバラスが発生しただけでなく、曳糸性にも乏しく、安定して糸を巻き取ることではできなかったが、少量の未延伸糸を得て、第 1 ホットローラー 17 の温度を 85℃、延伸倍率 3 倍として実施例 1 と同様に延伸を行い、100 d t e x、36 フィラメントの延伸糸を得た。この島ドメインの数平均直径は 1.0 μ m と大きいものであった。

### 【0084】

この糸を用いて実施例 1 と同様に丸編みとなし、やはりアルカリ処理により P E T 成分を 99% 以上除去した。得られた丸編みから N 6 単独糸を引き出し、T E M により繊維横断面観察を行ったところ、単糸直径が 400 nm ~ 4 μ m (単糸繊度  $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-1}$  d t e x) の超極細糸が生成していることを確認した。しかし、この数平均による単糸繊度は  $9 \times 10^{-3}$  d t e x (単糸直径 1.0 μ m) と大きいものであった。さらに N 6 超極細糸の単糸繊度ばらつきも大

きいものであった。

### 【0085】

#### 比較例 3

熔融粘度 3950 ポイズ (262℃、121.6 sec<sup>-1</sup>)、融点 220℃の N6 と熔融粘度 560 ポイズ (262℃、121.6 sec<sup>-1</sup>)、融点 105℃の PE とを N6 ブレンド比を 65 重量% となるようにチップブレンドした後、図 15 の装置を用い、1 軸押出混練機 21 の温度を 260℃ として熔融した後、口金孔数 12、吐出孔径 0.30 mm、吐出孔長 50 mm のずん胴口金として実施例 1 と同様に熔融紡糸を行った。ただし、N6 と PE のブレンド斑が大きく、口金下で大きなバラスが発生しただけでなく、曳糸性にも乏しく、安定して糸を巻き取ることはできなかったが、少量の未延伸糸を得て、実施例 1 と同様に延伸・熱処理を行い、82 d tex、12 フィラメントの延伸糸を得た。この時の延伸倍率は 2.0 倍とした。これの島ドメインの数平均直径は 1.0 μm と大きいものであった。

### 【0086】

この糸を用いて実施例 1 と同様に丸編みとなし、85℃のトルエンにより 1 時間以上 PE を溶出処理し PE の 99% 以上を除去した。得られた丸編みから N6 単独糸を引き出し、TEM により繊維横断面観察を行ったところ、単糸直径が 500 nm ~ 3 μm (単糸繊度  $2 \times 10^{-3} \sim 8 \times 10^{-2}$  d tex) の超極細糸が生成していることを確認した。これの数平均による単糸繊度は  $9 \times 10^{-3}$  d tex (単糸直径 1.0 μm) と大きいものであった。さらに N6 超極細糸の単糸繊度ばらつきも大きいものであった。

### 【0087】

比較例 4

熔融粘度 1500 ポイズ (262℃、121.6 sec<sup>-1</sup>)、融点 220℃の N6 と熔融粘度 1450 ポイズ (262℃、121.6 sec<sup>-1</sup>)、融点 105℃の PE とを N6 ブレンド比を 20 重量% となるようそれぞれのポリマーを計量しながら 2 軸押し出し混練機に導く図 17 の装置を用い、比較例 3 と同様に熔融紡糸を行った。ただし、N6 と PE のブレンド斑が大きく、口金下で大きなバラ

スが発生しただけでなく、曳糸性にも乏しく、安定して糸を巻き取ることはできなかったが、少量の未延伸糸を得て、実施例 1 と同様に延伸・熱処理を行い、82 d t e x、12 フィラメントの延伸糸を得た。この時の延伸倍率は 2.0 倍とした。これの島ドメインの数平均直径は 374 nm と大きいものであった。さらに、島ドメイン直径のばらつきを図 8、図 9 に示すが大きいものであった。

#### 【0088】

この糸を用いて実施例 1 と同様に丸編みとなし、85℃のトルエンにより 1 時間以上 P E を溶出処理し P E の 99% 以上を除去した。得られた丸編みから N 6 単独糸を引き出し、T E M により繊維横断面観察を行ったところ、単糸直径が 100 nm ~ 1  $\mu$ m (単糸繊度  $9 \times 10^{-5} \sim 9 \times 10^{-3}$  d t e x) の超極細糸が生成していることを確認した。しかし、これの数平均による単糸繊度は  $1 \times 10^{-3}$  d t e x (単糸直径 384 nm) と大きいものであった。

#### 【0089】

##### 比較例 5

特公昭 60-28922 号公報第 11 図記載の紡糸パックおよび口金を用いて、比較例 1 記載の P S および P E T を用い、比較例 1 と同様に海島複合糸を得た。この時、海島複合糸の島成分は P S と P E T の 2 : 1 (重量比) のブレンドポリマー、海成分として P S を用いた (海島複合比は重量比で 1 : 1)。具体的には該公報第 11 図において A 成分を P E T、B および C 成分を P S とした。これの繊維横断面を観察したところ、最小で直径 100 nm 程度の島ドメインもごく微量存在したが、P S 中への P E T の分散が悪いため、数平均直径は 316 nm と大きいものであった。さらに、島ドメイン直径のばらつきを図 10、図 11 に示すが大きいものであった。そして、これをやはり比較例 1 と同様にトリクロロエチレン処理して P S を 99% 以上除去して超極細糸を得た。これの繊維横断面を観察したところ、最小で単糸直径 100 nm 程度の単糸もごく微量存在したが、これの数平均による単糸繊度は  $9 \times 10^{-4}$  d t e x (単糸直径 326 nm) と大きいものであった。

#### 【0090】

【表 1】

	島ポリマー			海ポリマー			吐出孔 剪断応力 (dyne/cm <sup>2</sup> )
	ポリマー	溶融粘度 (poise)	比 (wt%)	ポリマー	溶融粘度 (poise)	比 (wt%)	
実施例 1	N 6	530	20	共重合PET	3100	80	$5.8 \times 10^5$
実施例 2	N 6	2120	20	共重合PET	3100	80	$7.1 \times 10^5$
実施例 3	N 6	5000	20	共重合PET	3100	80	$8.3 \times 10^5$
実施例 4	N 6	5000	50	共重合PET	3100	50	$1.5 \times 10^6$
比較例 1	P E T	1800	96	P S	1000	4	—
比較例 2	N 6	500	20	P E T	2100	80	$4.1 \times 10^6$
比較例 3	N 6	3950	65	P E	560	35	$6.4 \times 10^6$
比較例 4	N 6	1500	20	P E	1450	80	$4.0 \times 10^6$
比較例 5	PS/PET	—	50	P S	—	50	—

【0091】

【表 2】

	島ドメイン 数平均直径 (nm)	島ドメインのばらつき		強度 (cN/dtex)	U % (%)
		面積比率 (%)	範囲 直径範囲 : 面積比率		
実施例 1	53	100	45~74nm : 72%	4.0	1.7
実施例 2	40	100	35~64nm : 75%	4.1	1.2
実施例 3	60	99	55~84nm : 70%	4.5	1.9
実施例 4	80	85	65~94nm : 66%	4.3	2.5
比較例 1	2000	0	—	—	—
比較例 2	1000	0	974~1005nm : 10%	—	23.5
比較例 3	1000	0	974~1005nm : 10%	—	22.7
比較例 4	374	0	395~ 424nm : 10%	—	20.3
比較例 5	316	0	395~ 424nm : 10%	—	17.3

面積比率 : 島ドメイン直径が 1 ~ 100 nm の範囲の面積比率

範囲 : 直径差 30 nm の間の面積比率

【0092】

【表 3】

	ナノファイバー数平均		ナノファイバーばらつき		ナノファイバー強度 (cN/dtex)
	直径 (nm)	繊度 (dtex)	繊度比率 (%)	範囲 直径範囲：繊度比率	
実施例 1	56	$3 \times 10^{-5}$	99	55~84nm : 71%	2.0
実施例 2	43	$2 \times 10^{-5}$	100	45~74nm : 75%	2.2
実施例 3	65	$4 \times 10^{-5}$	98	65~94nm : 70%	2.4
実施例 4	84	$6 \times 10^{-5}$	78	75~104nm : 64%	2.6
比較例 1	2000	$4 \times 10^{-2}$	0	—	—
比較例 2	1000	$9 \times 10^{-3}$	0	974~1005nm : 10%	—
比較例 3	1000	$9 \times 10^{-3}$	0	974~1005nm : 10%	—
比較例 4	384	$1 \times 10^{-3}$	0	395~424nm : 10%	—
比較例 5	326	$9 \times 10^{-4}$	0	395~424nm : 10%	—

繊度比率：単糸繊度が  $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-4}$  dtex の範囲の繊度比率  
 範囲：直径差 30 nm の間の繊度比率

## 【0093】

## 実施例 5

実施例 1 で用いた N 6 と共重合 PET を図 16 の装置を用いて別々に 270℃ で熔融した後、ポリマー融液を紡糸温度を 280℃ のスピンプロック 3 に導いた。そして、紡糸パック 4 内に装着した静止混練器 22（東レエンジニアリング社製“ハイミキサー”）を用いて 2 種のポリマーを 104 万分割して充分混合した後、実施例 1 同様に熔融紡糸を行った。この時のポリマーのブレンド比は N 6 が 20 重量%、共重合 PET が 80 重量%であった。この未延伸糸にやはり実施例 1 と同様に延伸・熱処理を施した。得られたポリマーアロイ繊維は 120 dtex、36 フィラメント、強度 3.9 cN/dtex、伸度 38%、U%=1.7% の優れた特性を示した。このポリマーアロイ繊維の横断面を TEM で観察したところ、実施例 1 同様、共重合 PET が海、N 6 が島の海島構造を示し、島 N 6 の数平均による直径は 52 nm であり、N 6 が超微分散化したポリマーアロイ繊維が得られた。ポリマーアロイ繊維の物性は表 5 に示した。

## 【0094】

ここで得られたポリマーアロイ繊維を用いて実施例 1 同様に、アルカリ処理により紡績糸形状のナノファイバー集合体を得た。さらにこれらのナノファイバーの単糸繊度ばらつきを実施例 1 同様に解析した結果、ナノファイバーの数平均に

よる単糸直径は  $54\text{ nm}$  ( $3 \times 10^{-5}\text{ d t e x}$ ) と従来にない細さであり、単糸繊維ばらつきも非常に小さいものであった。なお、ナノファイバーの直径は表 6 に示した。

#### 【0095】

また、このナノファイバー集合体からなる丸編みの吸湿率 ( $\Delta\text{MR}$ ) は 5 % であった。また、この N6 ナノファイバー集合体からなる糸は、強度  $2.0\text{ cN/d t e x}$ 、伸度 50 % であった。

#### 【0096】

さらに、この丸編みにバフィングを施したところ、従来の超極細繊維では到達し得なかった超ピーチ感や人肌のようなしっとりとしたみずみずしい優れた風合いを示した。

#### 【0097】

##### 実施例 6

実施例 1 で用いた N6 と共重合 PET を図 17 の装置を用いて  $270^\circ\text{C}$  の 2 軸押出混練機で熔融混練した後、ポリマー融液を紡糸温度を  $280^\circ\text{C}$  のスピンプロック 3 に導いた。そして、実施例 1 同様に熔融紡糸を行った。この時のポリマーのブレンド比は N6 が 20 重量%、共重合 PET が 80 重量% であった。この未延伸糸にやはり実施例 1 同様に延伸・熱処理を施した。得られたポリマーアロイ繊維は  $120\text{ d t e x}$ 、36 フィラメント、強度  $3.9\text{ cN/d t e x}$ 、伸度 38 %、 $U\% = 1.7\%$  の優れた特性を示した。このポリマーアロイ繊維の横断面を TEM で観察したところ、実施例 1 同様、共重合 PET が海、N6 が島の海島構造を示し、島 N6 の数平均による直径は  $54\text{ nm}$  であり、N6 が超微分散化したポリマーアロイ繊維が得られた。ポリマーアロイ繊維の物性は表 5 に示した。

#### 【0098】

ここで得られたポリマーアロイ繊維を用いて実施例 1 同様に、アルカリ処理により紡績糸形状のナノファイバー集合体を得た。さらにこれらのナノファイバーの単糸繊維ばらつきを実施例 1 同様に解析した結果、ナノファイバーの数平均による単糸直径は  $56\text{ nm}$  ( $3 \times 10^{-5}\text{ d t e x}$ ) と従来にない細さであり、単糸繊維ばらつきも非常に小さいものであった。なお、ナノファイバーの直径は表 6

に示した。

### 【0099】

また、このナノファイバー集合体からなる丸編みの吸湿率 ( $\Delta MR$ ) は 5 % であった。また、この N6 ナノファイバー集合体からなる糸は、強度 2.0 cN/dtex、伸度 50 % であった。

### 【0100】

さらに、この丸編みにバフィングを施したところ、従来の超極細繊維では到達し得なかった超ピーチ感や人肌のようなしっとりとしたみずみずしい優れた風合いを示した。

### 【0101】

【表 4】

	島ポリマー			海ポリマー			混練順序	吐出孔 剪断応力 (dyne/cm <sup>2</sup> )
	ポリマー	溶融粘度 (poise)	比 (wt%)	ポリマー	溶融粘度 (poise)	比 (wt%)		
実施例 5	N6	530	20	共重合PET	3100	80	紡糸ノzzle内	$5.8 \times 10^5$
実施例 6	N6	530	20	共重合PET	3100	80	紡糸ノzzle前	$5.8 \times 10^5$

### 【0102】

【表 5】

	島ドメイン 数平均直径 (nm)	島ドメインのばらつき		強度 (cN/dtex)	U % (%)
		面積比率 (%)	範囲 直径範囲：面積比率		
実施例 5	52	100	45~74nm : 72%	3.9	1.7
実施例 6	54	100	45~74nm : 71%	3.9	1.7

面積比率：島ドメイン直径が 1 ~ 100 nm の範囲の面積比率

範囲：直径差 30 nm の間の面積比率

### 【0103】

【表 6】

	ナノファイバー数平均		ナノファイバーばらつき		ナノファイバー 強度 (cN/dtex)
	直径 (nm)	繊度 (dtex)	繊度比率 (%)	範囲 直径範囲：繊度比率	
実施例 5	54	$3 \times 10^{-5}$	99	55~84nm : 72%	2.0
実施例 6	56	$3 \times 10^{-5}$	99	55~84nm : 70%	2.0

繊度比率：単糸繊度が  $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-4}$  dtex の範囲の繊度比率

範囲：直径差 30 nm の間の繊度比率



## 【0104】

## 実施例 7

共重合PETを熱水可溶性ポリマーである第一工業製薬株式会社製“パオゲンPP-15”（溶融粘度3500 poise、262℃、121.6 sec<sup>-1</sup>、融点60℃）、口金孔壁とポリマーの間の剪断応力は $7.5 \times 10^5 \text{ dyne/cm}^2$ 、紡糸速度を5000 m/分として実施例1と同様に混練、溶融紡糸を行った。得られたポリマーアロイ繊維は70 dtex、36フィラメント、強度3.8 cN/dtex、伸度50%、U%=1.7%の優れた特性を示した。このポリマーアロイ繊維の横断面をTEMで観察したところ、共重合PETが海、N6が島の海島構造を示し、島N6の数平均による直径は53 nmであり、N6が超微分散化したポリマーアロイ繊維が得られた。ポリマーアロイ繊維の物性は表8に示した。

## 【0105】

ここで得られたポリマーアロイ繊維を用いて実施例1同様に、アルカリ処理により紡績糸形状のナノファイバー集合体を得た。さらにこれらのナノファイバーの単糸密度ばらつきを実施例1同様に解析した結果、ナノファイバーの数平均による単糸直径は56 nm ( $3 \times 10^{-5} \text{ dtex}$ )と従来にない細さであり、単糸繊維密度ばらつきも非常に小さいものであった。ナノファイバーの直径は表9に示した。

## 【0106】

また、このN6ナノファイバー集合体からなる糸は、強度2.0 cN/dtex、伸度60%であった。

## 【0107】

さらに、この丸編みにバフィングを施したところ、従来の超極細繊維では到達し得なかった超ピーチ感や人肌のようなしっとりとしたみずみずしい優れた風合いを示した。

## 【0108】

## 実施例 8

N6の代わりに溶融粘度1000 poise (280℃、121.6 sec<sup>-1</sup>

）、融点  $250^{\circ}\text{C}$  の N66 を用い、図 16 の装置を用いて N66 を  $270^{\circ}\text{C}$ 、実施例 7 で用いた熱水可溶性ポリマーを  $80^{\circ}\text{C}$  で熔融した後、ポリマー融液を紡糸温度を  $280^{\circ}\text{C}$  のスピンプロック 3 に導いた。そして、実施例 5 同様に熔融紡糸を行った。この時のポリマーのブレンド比は N66 が 20 重量%、熱水可溶性ポリマーが 80 重量%、単孔あたりの吐出量は  $1.0\text{ g/分}$  とした。この時の紡糸速度は  $5000\text{ m/分}$ 、口金孔壁とポリマーの間の剪断応力は  $6.2 \times 10^5\text{ dyne/cm}^2$  と充分低いものであった。そして、 $70\text{ d tex}$ 、36 フィラメント、強度  $4.5\text{ cN/d tex}$ 、伸度 45% のポリマーアロイ繊維を得た。得られたポリマーアロイ繊維の横断面を TEM で観察したところ、熱水可溶性ポリマーが海、N66 が島の海島構造を示し、島 N66 の数平均による直径は  $58\text{ nm}$  であり、N66 が超微分散化したポリマーアロイ繊維が得られた。ポリマーアロイ繊維の物性は表 8 に示した。

#### 【0109】

ここで得られたポリマーアロイ繊維を用いて実施例 1 同様に、アルカリ処理により紡績糸形状のナノファイバー集合体を得た。さらにこれらのナノファイバーの単糸繊維ばらつきを実施例 1 同様に解析した結果、ナノファイバーの数平均による単糸直径は  $62\text{ nm}$  ( $3 \times 10^{-5}\text{ d tex}$ ) と従来にない細さであり、単糸繊維ばらつきも非常に小さいものであった。ナノファイバーの直径は表 9 に示した。

#### 【0110】

また、この N6 ナノファイバー集合体からなる糸は、強度  $2.5\text{ cN/d tex}$ 、伸度 60% であった。

#### 【0111】

さらに、この丸編みにバフィングを施したところ、従来の超極細繊維では到達し得なかった超ピーチ感や人肌のようなしっとりとしたみずみずしい優れた風合いを示した。

#### 【0112】

##### 実施例 9

熔融粘度  $3000\text{ poise}$  ( $262^{\circ}\text{C}$ 、 $121.6\text{ sec}^{-1}$ )、融点  $235$

℃の共重合PET (PEG1000を8重量%、イソフタル酸を7mol%共重合) と実施例7で用いた熱水可溶性ポリマーを実施例6同様に混練、熔融紡糸した。この時のポリマーのブレンド比は共重合PETが20重量%、熱水可溶性ポリマーが80重量%、単孔あたりの吐出量は1.0g/分、紡糸速度は6000m/分とした。この時の口金孔壁とポリマーの間の剪断応力は $7.8 \times 10^5 \text{ dyne/cm}^2$ と充分低いものであった。そして、60dtex、36フィラメント、強度3.0cN/dtex、伸度55%のポリマーアロイ繊維を得た。得られたポリマーアロイ繊維の横断面をTEMで観察したところ、熱水可溶性ポリマーが海、共重合PETが島の海島構造を示し、島共重合PETの数平均による直径は52nmであり、共重合PETが超微分散化したポリマーアロイ繊維が得られた。ポリマーアロイ繊維の物性は表8に示した。

#### 【0113】

ここで得られたポリマーアロイ繊維を用いて実施例1同様に丸編み作製後、100℃の熱水で熱水可溶性ポリマーを溶出することにより、絹のような「きしみ感」やレーヨンのような「ドライ感」を有するナノファイバー集合体からなる丸編みを得た。そして、ナノファイバーの単糸繊維ばらつきを実施例1同様に解析した結果、ナノファイバーの数平均による単糸直径は54nm ( $3 \times 10^{-5} \text{ dtex}$ ) と従来にない細さであり、単糸繊維ばらつきも非常に小さいものであった。ナノファイバーの直径は表9に示した。

#### 【0114】

また、このナノファイバー集合体からなる丸編みの吸湿率 ( $\Delta \text{MR}$ ) は2%であった。また、このN6ナノファイバー集合体からなる糸は、強度1.5cN/dtex、伸度70%であった。

#### 【0115】

##### 実施例10

熔融粘度1900poise (280℃、 $121.6 \text{ sec}^{-1}$ )、融点255℃のPETと実施例7で用いた熱水可溶性ポリマーを実施例9同様に混練、熔融紡糸した。この時のポリマーのブレンド比はPETが20重量%、熱水可溶性ポリマーが80重量%、PETの熔融温度は285℃、熱水可溶性ポリマーの熔融

温度は 80℃、紡糸温度 295℃、単孔あたりの吐出量は 1.0 g/分とした。この時の口金孔壁とポリマーの間の剪断応力は  $8.0 \times 10^5 \text{ dyne/cm}^2$  と充分低いものであった。そして、60 d t e x、36 フィラメント、強度 3.0 c N/d t e x、伸度 45% のポリマーアロイ繊維を得た。得られたポリマーアロイ繊維の横断面を T E M で観察したところ、熱水可溶性ポリマーが海、P E T が島の海島構造を示し、島 P E T の数平均による直径は 62 nm であり、P E T が超微分散化したポリマーアロイ繊維が得られた。ポリマーアロイ繊維の物性は表 8 に示した。

#### 【0116】

ここで得られたポリマーアロイ繊維を用いて実施例 9 と同様の操作により、ナノファイバー集合体を得た。このナノファイバーの数平均による単糸直径は 65 nm ( $3 \times 10^{-5} \text{ d t e x}$ ) と従来にない細さであり、単糸繊維ばらつきも非常に小さいものであった。ナノファイバーの直径は表 9 に示した。

#### 【0117】

##### 実施例 11

熔融粘度 1200 p o i s e (262℃、 $121.6 \text{ sec}^{-1}$ )、融点 225℃ の P B T と実施例 7 で用いた熱水可溶性ポリマーを実施例 9 同様に混練、熔融紡糸した。この時のポリマーのブレンド比は P E T が 20 重量%、熱水可溶性ポリマーが 80 重量%、P B T の熔融温度は 255℃、熱水可溶性ポリマーの熔融温度は 80℃、紡糸温度は 265℃、単孔あたりの吐出量は 1.0 g/分とした。この時の口金孔壁とポリマーの間の剪断応力は  $7.5 \times 10^5 \text{ dyne/cm}^2$  と充分低いものであった。そして、60 d t e x、36 フィラメント、強度 3.0 c N/d t e x、伸度 45% のポリマーアロイ繊維を得た。得られたポリマーアロイ繊維の横断面を T E M で観察したところ、熱水可溶性ポリマーが海、P B T が島の海島構造を示し、島 P B T の数平均による直径は 62 nm であり、P B T が超微分散化したポリマーアロイ繊維が得られた。ポリマーアロイ繊維の物性は表 8 に示した。

#### 【0118】

ここで得られたポリマーアロイ繊維を用いて実施例 9 と同様の操作により、ナ

ノファイバー集合体を得た。このナノファイバーの数平均による単糸直径は 65 nm ( $4 \times 10^{-5}$  d t e x) と従来にない細さであり、単糸繊度ばらつきも非常に小さいものであった。ナノファイバーの直径は表 9 に示した。

#### 【0119】

##### 実施例 12

熔融粘度 2200 p o i s e (262℃、121.6 s e c<sup>-1</sup>)、融点 225℃のポリトリメチレンテレフタレート (P T T) と実施例 7 で用いた熱水可溶性ポリマーを実施例 9 同様に混練、熔融紡糸した。この時の口金孔壁とポリマーの間の剪断応力は  $7.3 \times 10^5$  d y n e / c m<sup>2</sup> と充分低いものであった。そして、60 d t e x、36 フィラメント、強度 3.0 c N / d t e x、伸度 45% のポリマーアロイ繊維を得た。得られたポリマーアロイ繊維の横断面を T E M で観察したところ、熱水可溶性ポリマーが海、P T T が島の海島構造を示し、島 P T T の数平均による直径は 62 nm であり、P T T が超微分散化したポリマーアロイ繊維が得られた。ポリマーアロイ繊維の物性は表 8 に示した。

#### 【0120】

ここで得られたポリマーアロイ繊維を用いて実施例 9 と同様の操作により、ナノファイバー集合体を得た。このナノファイバーの数平均による単糸直径は 65 nm ( $4 \times 10^{-5}$  d t e x) と従来にない細さであり、単糸繊度ばらつきも非常に小さいものであった。ナノファイバーの直径は表 9 に示した。

#### 【0121】

##### 実施例 13

熔融粘度 3500 p o i s e (220℃、121.6 s e c<sup>-1</sup>)、融点 170℃のポリ乳酸 (P L A) と実施例 7 で用いた熱水可溶性ポリマーを実施例 9 同様に混練、熔融紡糸した。この時のポリマーのブレンド比は P L A が 20 重量%、熱水可溶性ポリマーが 80 重量%、紡糸温度 235℃、口金面温度 220℃、単孔あたりの吐出量は 1.0 g / 分とした。この時の口金孔壁とポリマーの間の剪断応力は  $8.0 \times 10^5$  d y n e / c m<sup>2</sup> と充分低いものであった。そして、60 d t e x、36 フィラメント、強度 2.5 c N / d t e x、伸度 35% のポリマーアロイ繊維を得た。得られたポリマーアロイ繊維の横断面を T E M で観察した

ところ、熱水可溶性ポリマーが海、PLAが島の海島構造を示し、島PLAの数平均による直径は48nmであり、PLAが超微分散化したポリマーアロイ繊維が得られた。ポリマーアロイ繊維の物性は表8に示した。

## 【0122】

ここで得られたポリマーアロイ繊維を用いて実施例9と同様の操作により、ナノファイバー集合体を得た。このナノファイバーの数平均による単糸直径は50nm ( $2 \times 10^{-5}$  dtex) と従来にない細さであり、単糸繊度ばらつきも非常に小さいものであった。ナノファイバーの直径は表9に示した。

## 【0123】

【表7】

	島ポリマー			海ポリマー			混練順序
	ポリマー	熔融粘度 (poise)	比 (wt%)	ポリマー	熔融粘度 (poise)	比 (wt%)	
実施例7	N6	530	20	熱水可溶性ポリマー	3500	80	混練順序 化繊 紡糸 紡糸 紡糸 紡糸 紡糸 紡糸
実施例8	N66	1000	20	熱水可溶性ポリマー	2200	80	
実施例9	共重合PET	3000	20	熱水可溶性ポリマー	3500	80	
実施例10	PET	1900	20	熱水可溶性ポリマー	2200	80	
実施例11	PBT	1200	20	熱水可溶性ポリマー	3500	80	
実施例12	PTT	2200	20	熱水可溶性ポリマー	3500	80	
実施例13	PLA	3500	20	熱水可溶性ポリマー	6000	80	

## 【0124】

【表8】

	島ドメイン 数平均直径 (nm)	島ドメインのばらつき		強度 (cN/dtex)	U% (%)
		面積比率 (%)	範囲 直径範囲：面積比率		
実施例7	53	100	45~74nm：72%	3.8	1.7
実施例8	58	100	55~84nm：70%	4.5	1.7
実施例9	52	100	45~74nm：72%	3.0	1.6
実施例10	62	97	55~84nm：65%	3.0	2.3
実施例11	62	98	55~84nm：68%	3.0	2.0
実施例12	62	98	55~84nm：65%	3.0	2.0
実施例13	48	100	45~74nm：75%	2.5	1.2

面積比率：島ドメイン直径が1~100nmの範囲の面積比率

範囲：直径差30nmの間の面積比率

## 【0125】

【表 9】

	ナノファイバー数平均		ナノファイバーばらつき		ナノファイバー強度 (cN/dtex)
	直径 (nm)	繊度 (dtex)	繊度比率 (%)	範囲 直径範囲: 繊度比率	
実施例 7	56	$3 \times 10^{-5}$	99	55~84nm: 72%	2.0
実施例 8	62	$3 \times 10^{-5}$	98	55~84nm: 68%	2.5
実施例 9	54	$3 \times 10^{-5}$	99	55~84nm: 71%	2.0
実施例 10	65	$5 \times 10^{-5}$	98	55~84nm: 65%	2.0
実施例 11	65	$4 \times 10^{-5}$	98	55~84nm: 65%	2.0
実施例 12	65	$4 \times 10^{-5}$	98	55~84nm: 65%	2.0
実施例 13	50	$2 \times 10^{-4}$	100	45~74nm: 72%	1.9

繊度比率: 単糸繊度が  $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-4}$  dtex の範囲の繊度比率

範囲: 直径差 30 nm の間の繊度比率

【0126】

## 実施例 14

熔融粘度 3000 poise (262℃、121.6 sec<sup>-1</sup>)、熱変形温度 140℃ のポリカーボネート (PC) と実施例 7 で用いた熱水可溶性ポリマーとを実施例 8 同様に混練、熔融紡糸した。この時のポリマーのブレンド比は PC が 20 重量%、熱水可溶性ポリマーが 80 重量%、単孔あたりの吐出量は 1.0 g / 分とした。この時、口金孔壁とポリマーの間の剪断応力は  $7.5 \times 10^5$  dyne/cm<sup>2</sup> と充分低いものであった。そして、70 dtex、36 フィラメント、強度 2.2 cN/dtex、伸度 35% のポリマーアロイ繊維を得た。得られたポリマーアロイ繊維の横断面を TEM で観察したところ、熱水可溶性ポリマーが海、PC が島の海島構造を示し、島 PC の数平均による直径は 85 nm であり、PC が超微分散化したポリマーアロイ繊維が得られた。ポリマーアロイ繊維の物性は表 11 に示した。

【0127】

ここで得られたポリマーアロイ繊維を用いて実施例 1 と同様丸編みを作製後、これを用いた温水で 10 時間処理し、熱水可溶性ポリマーを 99% 以上溶出することにより、ナノファイバー集合体を得た。このナノファイバーの数平均による単糸直径は 88 nm ( $8 \times 10^{-5}$  dtex) と従来にない細さであり、単糸繊度ばらつきも非常に小さいものであった。ナノファイバーの直径は表 12 に示した。

【0128】

## 実施例 15

熔融粘度 3000 poise (262℃、121.6 sec<sup>-1</sup>)、融点 220℃ポリメチルペンテン (PMP) と熔融粘度 3000 poise (262℃、121.6 sec<sup>-1</sup>)、ビカット軟化温度 105℃の PS を紡糸速度 1500 m/分で実施例 8 同様に混練、熔融紡糸し、延伸倍率を 1.5 倍として実施例 1 と同様に延伸、熱処理した。この時のポリマーのブレンド比は PMP が 20 重量%、PS が 80 重量%、単孔あたりの吐出量は 1.0 g/分とした。この時の口金孔壁とポリマーの間の剪断応力は  $7.5 \times 10^5 \text{ dyne/cm}^2$  と充分低いものであった。そして、77 d tex、36 フィラメント、強度 3.0 cN/d tex、伸度 40% のポリマーアロイ繊維を得た。得られたポリマーアロイ繊維の横断面を TEM で観察したところ、PS が海、PMP が島の海島構造を示し、島 PMP の数平均による直径は 70 nm であり、PMP が超微分散化したポリマーアロイ繊維が得られた。ポリマーアロイ繊維の物性は表 11 に示した。

## 【0129】

ここで得られたポリマーアロイ繊維を用いて実施例 1 同様に丸編み作製後、40℃の濃塩酸で PS を脆化させた後、メチルエチルケトンで PS を除去し、PMP ナノファイバー集合体からなる丸編みを得た。このナノファイバーの数平均による単糸直径は 73 nm ( $5 \times 10^{-5} \text{ d tex}$ ) と従来にない細さであり、単糸繊維度ばらつきも非常に小さいものであった。ナノファイバーの直径は表 12 に示した。

## 【0130】

## 実施例 16

熔融粘度 3000 poise (220℃、121.6 sec<sup>-1</sup>)、融点 162℃の PP と実施例 7 で用いた熱水可溶性ポリマーを実施例 15 同様に混練、熔融紡糸、延伸・熱処理した。この時のポリマーのブレンド比は PP が 20 重量%、熱水可溶性ポリマーが 80 重量%、紡糸温度 235℃、口金面温度 220℃、単孔あたりの吐出量は 1.0 g/分とした。この時の口金孔壁とポリマーの間の剪断応力は  $6.5 \times 10^5 \text{ dyne/cm}^2$  と充分低いものであった。そして、77 d tex、36 フィラメント、強度 2.5 cN/d tex、伸度 50% のポリマ



ーアロイ繊維を得た。得られたポリマーアロイ繊維の横断面をTEMで観察したところ、熱水可溶性ポリマーが海、PPが島の海島構造を示し、島PPの数平均による直径は48nmであり、PPが超微分散化したポリマーアロイ繊維が得られた。ポリマーアロイ繊維の物性は表11に示した。

### 【0131】

ここで得られたポリマーアロイ繊維を用いて実施例9と同様の操作により、ナノファイバー集合体を得た。このナノファイバーの数平均による単糸直径は50nm ( $2 \times 10^{-5}$  d t e x) と従来にない細さであり、単糸繊維ばらつきも非常に小さいものであった。ナノファイバーの直径は表12に示した。

### 【0132】

#### 実施例17

熔融粘度2000poise (300℃、121.6sec<sup>-1</sup>)、融点280℃のPPSと熔融粘度2000poise (300℃、121.6sec<sup>-1</sup>)を実施例15同様に混練、熔融紡糸、延伸・熱処理した。この時のポリマーのブレンド比はPPSが20重量%、N6が80重量%、PPSの熔融温度は320℃、N6の熔融温度は270℃、紡糸温度320℃、口金面温度300℃、単孔あたりの吐出量は1.0g/分とした。この時の口金孔壁とポリマーの間の剪断応力は $6.2 \times 10^5$  dyne/cm<sup>2</sup>と充分低いものであった。そして、77d t e x、36フィラメント、強度5.2cN/d t e x、伸度50%のポリマーアロイ繊維を得た。得られたポリマーアロイ繊維の横断面をTEMで観察したところ、N6が海、PPSが島の海島構造を示し、島PPSの数平均による直径は65nmであり、PPSが超微分散化したポリマーアロイ繊維が得られた。ポリマーアロイ繊維の物性は表11に示した。

### 【0133】

ここで得られたポリマーアロイ繊維を用いて実施例1同様に丸編み作製後、ギ酸によりN6を溶出することにより、PPSナノファイバー集合体からなる丸編みを得た。このナノファイバーの数平均による単糸直径は68nm ( $5 \times 10^{-5}$  d t e x) と従来にない細さであり、単糸繊維ばらつきも非常に小さいものであった。ナノファイバーの直径は表12に示した。

【0134】

【表10】

	島ポリマー			海ポリマー			混練順序
	ポリマー	熔融粘度 (poise)	比 (wt%)	ポリマー	熔融粘度 (poise)	比 (wt%)	
実施例14	PC	3000	20	熱水可溶性ポリマー	3500	80	紡糸バッチ内
実施例15	PMP	3000	20	PS	3000	80	紡糸バッチ内
実施例16	PP	3000	20	熱水可溶性ポリマー	6000	80	紡糸バッチ内
実施例17	PPS	2000	20	N6	2000	80	紡糸バッチ内

【0135】

【表11】

	島ドメイン 数平均直径 (nm)	島ドメインのばらつき		強度 (cN/dtex)	U% (%)
		面積比率 (%)	範囲 直径範囲：面積比率		
実施例14	85	73	75~104nm：70%	2.2	5.1
実施例15	70	95	65~94nm：73%	3.0	2.0
実施例16	48	100	45~74nm：75%	2.5	2.0
実施例17	65	98	55~84nm：70%	5.2	2.0

面積比率：島ドメイン直径が1~100nmの範囲の面積比率

範囲：直径差30nmの間の面積比率

【0136】

【表12】

	ナノファイバー数平均		ナノファイバーばらつき		強度 (cN/dtex)
	直径 (nm)	繊度 (dtex)	繊度比率 (%)	範囲 直径範囲：繊度比率	
実施例14	88	$8 \times 10^{-5}$	70	85~114nm：70%	1.5
実施例15	73	$5 \times 10^{-5}$	94	65~94nm：72%	1.7
実施例16	50	$2 \times 10^{-5}$	100	45~74nm：72%	1.5
実施例17	68	$5 \times 10^{-5}$	92	65~94nm：68%	3.0

繊度比率：単糸繊度が $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-4}$  dtexの範囲の繊度比率

範囲：直径差30nmの間の繊度比率

【0137】

実施例18

実施例1~13で作製したポリマーアロイ繊維を用いて平織りを製織した。そして、界面活性剤（三洋化成“グランアップ”）および炭酸ナトリウムをそれぞれ濃度2g/リットルとした100℃の熱水中（浴比は1：100）で精練を施

した。精練時間は実施例 1～6（海成分に共重合 PET 用いたもの）の糸を使用したものは 40 分、実施例 7～13（海成分に熱水可溶性ポリマーを用いたもの）の糸を使用したものは 90 分とした。この時、熱水可溶性ポリマーは 99% 以上溶解除去された。そして、140℃で中間セットを施した（実施例 10 の糸を使用したもののみ 170℃で中間セット）。その後、実施例 1～6 の糸を使用したものは 3% の水酸化ナトリウム水溶液（90℃、浴比 1:100）でアルカリ処理を 90 分間施し、海成分である共重合 PET の 99% 以上を除去した。さらに、これに 140℃で最終セットを施した（実施例 10 の糸を使用したもののみ 170℃で最終セット）。得られた布帛に常法により染色を施したが、染色斑の無い美しい物であった。ここで得られたナノファイバー集合体からなる織物は、レーヨンのような「ドライ感」を有する風合いに優れた物であった。また、実施例 1～8 の糸を用いたものでは  $\Delta MR = 6\%$ 、実施例 9 の糸を用いたものでは  $\Delta MR = 2\%$  と吸湿性にも優れるため快適衣料に好適なものであった。さらに、この織物をバフイング処理を施したところ、従来の超極細繊維では到達し得なかった超ピーチ感や人肌のようなしっとりとしたみずみずしい優れた風合いを示した。

#### 【0138】

##### 比較例 6

比較例 2～4 で作製した N6 ブレンド繊維を用いて実施例 18 と同様に平織りを作製したが、紡糸が不安定であったため糸の長手方向の太細斑や毛羽が多いことに起因し、毛羽の多い表面品位の悪い織物しかできなかった。これらに精練を施し、続いて中間セットを施した。そして、比較例 2 の糸を用いたものは実施例 18 と同様にアルカリ処理を施した後、最終セットを施し、やはり常法に従い染色を施した。一方、比較例 3 および 4 の糸を用いたものには、85℃のトルエンに 60 分間浸漬し、PE を 99% 以上溶解除去した。その後、これらに最終セットを施し、やはり常法に従い染色を施した。これらの布帛は、染色斑や毛羽の多い品位の悪い物であった。また、風合いとしては従来の極細糸の範疇でありきしみ感やドライ感はなく、吸湿性も通常 N6 繊維並（ $\Delta MR = 2\%$ ）であった。

#### 【0139】

## 実施例 1 9

実施例 1 ～ 1 3 で作製したポリマーアロイ繊維を用いて高密度平織りを製織した。そして、実施例 1 8 に準じナノファイバー集合体からなる平織りを得た。これは水に浸漬すると特異な粘着性を示すものであった。そして、これにバフィングを施した。これは、従来の極細糸を用いたワイピングクロスよりも拭き取り性が良く、ワイピングクロスとして好適なものであった。

## 【0 1 4 0】

## 実施例 2 0

実施例 1 ～ 6 で作製したポリマーアロイ繊維に機械捲縮を施した後、繊維長 5 1 mm にカットし、カードで解織した後クロスラップウェーバーでウェブとした。次にニードルパンチを用い、 $750\text{ g/m}^2$  の繊維絡合不織布とした。さらにポリエーテル系ポリウレタンを主体とする 1 3 重量% のポリウレタン組成物 (PU) と 8 7 重量% の N, N' - ジメチルホルムアミド (DMF) からなる液を含浸させ、DMF 4 0 重量% 水溶液中で PU を凝固後、水洗した。さらに、この不織布に 3 % の水酸化ナトリウム水溶液 (6 0 ℃、浴比 1 : 1 0 0) でアルカリ処理を 2 時間施し、共重合 PET の 9 9 % 以上を除去し、N 6 ナノファイバー集合体と PU からなる厚さ約 1 mm のナノファイバー構造体を得た。この 1 面をサンドペーパーでバフィング処理して厚さを 0. 8 mm とした後、他面をエメリーバフ機で処理してナノファイバー集合体立毛面を形成し、さらに染色した後、仕上げを行いスエード調人工皮革を得た。得られた製品は外観が極めて良好で染色斑もなく、力学特性にも問題はなかった。また、従来の超極細糸を用いた人工皮革に比べ、さらに柔らかできめの細かいタッチであった。また、吸湿性にも優れるため、従来の人工皮革では持ち得なかった人肌のようなみずみずしさも併せ持つ優れた風合いであった。

## 【0 1 4 1】

## 比較例 7

比較例 3 で作製した N 6 / P E ブレンド繊維に機械捲縮を施した後、繊維長 5 1 mm にカットし、カードで解織した後クロスラップウェーバーでウェブとした。次にニードルパンチを用い、 $500\text{ g/m}^2$  の繊維絡合不織布とした。さら

にポリエーテル系ポリウレタンを主体とする13重量%のポリウレタン組成物（PU）と87重量%のN，N'-ジメチルホルムアミド（DMF）からなる液を含浸させ、DMF 40重量%水溶液中でPUを凝固後、水洗した。さらに、この不織布にパークレン処理を行い、N6超極細糸とPUからなる厚さ約1mmのナノファイバー構造体を得た。この1面をサンドペーパーでバフイング処理して厚さを0.8mmとした後、他面をエメリーバフ機で処理してナノファイバー集合体立毛面を形成し、さらに染色した後、仕上げを行いスエード調人工皮革を得た。この風合いは、単なるスエードの模造品であり従来の超極細繊維を用いた人工皮革を超えるものではなかった。

#### 【0142】

##### 実施例 21

実施例1～6で作製したポリマーアロイ繊維に機械捲縮を施した後、繊維長51mmにカットし、カードで解繊した後クロスラップウェーバーでウェブとした。次にニードルパンチを用い、750g/m<sup>2</sup>の繊維絡合不織布とした。さらにポリエーテル系ポリウレタンを主体とする13重量%のポリウレタン組成物（PU）と87重量%のN，N'-ジメチルホルムアミド（DMF）からなる液を含浸させ、DMF 40重量%水溶液中でPUを凝固後、水洗した。さらに、この不織布に3%の水酸化ナトリウム水溶液（60℃、浴比1：100）でアルカリ処理を2時間施し、共重合PETの99%以上を除去し、PU含有率が40重量%のN6ナノファイバー集合体とPUからなるナノファイバー構造体からなる研磨基材を得た。これを2分割するように切断した後、表面をJIS#240、#350、#500番のサンドペーパーでバフイングした。さらに、これを隙間が1.0mmの表面温度150℃の上下2本のフッ素加工した加熱ローラーでニップし、7kg/cm<sup>2</sup>の圧力でプレスした後、表面温度15℃の冷却ローラーで急冷し表面を平滑化した研磨布を得た。そして、この研磨布を以下の方法で評価した結果を表13に示すが、従来超極細糸を用いたものに比べ被研磨物の平滑性が高くまた欠点であるスクラッチ数も少なく、優れた研磨特性を示した。

#### 【0143】

<研磨評価：ハードディスクのテキスチャリング>

被研磨物：市販アルミニウム板にNi-Pメッキ後ポリッシュ加工した基板

(平均表面粗さ = 0.28 nm)

研磨条件：以下の条件で、該基板をテキスチャー装置に取り付け、研磨を行った。

【0144】

砥粒           : 平均粒径 0.1  $\mu\text{m}$  ダイヤモンドの遊離砥粒スラリー

滴下速度    : 4.5 ml/分

回転数       : 1000 rpm

テープ速度 : 6 cm/分

研磨条件    : 振幅 1 mm - 横方向振動 300 回/分

評価枚数    : 該基板 30 枚/水準

<被研磨物の平均表面粗さ  $R_a$ >

温度 20℃、相対湿度 50% のクリーン室に設置された防音装置付きの Veeco 社製原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて基板 30 枚/水準の表面粗さを測定し、その平均表面粗さ  $R_a$  を求める。測定範囲は各基板のディスク中心を基準とし半径の中央点 2 カ所を対称に選定し、各点 5  $\mu\text{m}$  × 5  $\mu\text{m}$  の広さで測定を行う。

【0145】

<スクラッチ数>

ZYGO 社製干渉型顕微鏡で表面観察し、各サンプルの表面スクラッチ数 (X) を測定する。スクラッチは 0.1  $\mu\text{m}$  × 100  $\mu\text{m}$  以上の大きさのものをカウントする。これを基板 30 枚/水準測定し、傷の数による点数 y からスクラッチ数  $\beta$  を定義する。

【0146】

$X \leq 4$  の時         $y = X$

$X \geq 5$  の時         $y = 5$

$\beta = \sum y_i \quad (i = 1 \sim 30)$

ここで  $\Sigma y_i$  はサンプル 30 枚分のスクラッチ総数である。

【0147】

#### 比較例 8

比較例 3 で作製した N6/P E ブレンド繊維に機械捲縮を施した後、繊維長 51 mm にカットし、カードで開繊した後クロスラップウェーバーでウェブとした。次にニードルパンチを用い、 $500 \text{ g/m}^2$  の繊維絡合不織布とした。さらにポリエーテル系ポリウレタンを主体とする 13 重量% のポリウレタン組成物 (PU) と 87 重量% の N, N' -ジメチルホルムアミド (DMF) からなる液を含浸させ、DMF 40 重量% 水溶液中で PU を凝固後、水洗した。さらに、この不織布にパークレン処理を行い、N6 超極細糸と PU からなるナノファイバー構造体からなる研磨基材を得た。これを用い、実施例 22 と同様の操作により研磨布を得た。そして、この研磨布の評価を行ったが、 $Ra = 1.6 \text{ nm}$ 、 $\beta = 32$  とナノファイバー集合体を用いたものに比べ被研磨物の平滑性が低くまた欠点であるスクラッチ数も多くなり、劣った研磨特性を示した。

【0148】

【表 13】

	原糸	Ra (nm)	$\beta$ (個/30枚)
実施例 21	実施例 1	0.09	2
	実施例 2	0.09	2
	実施例 3	0.10	2
	実施例 4	0.18	3
	実施例 5	0.09	2
	実施例 6	0.09	2
比較例 8	比較例 7	1.60	32

【0149】

#### 実施例 22

実施例 1 で作製したポリマーアロイ繊維に機械捲縮を施した後、繊維長 51 mm にカットし、カードで解繊した後クロスラップウェーバーでウェブとした。次にニードルパンチを用い、 $350 \text{ g/m}^2$  の繊維絡合不織布とした後、3% の水酸化ナトリウム水溶液 (60℃、浴比 1:100) でアルカリ処理を 2 時間施し、共重合 PET の 99% 以上を除去し、N6 ナノファイバー不織布を得た。こ

れを直径4.7cmの円形に切断したもの5枚を重ねて円形のフィルターカラムに白血球(5700個/ $\mu$ リットル)を含む牛血を2mリットル/分の流速で通液したところ、圧力損失が100mmHgに達するまでの時間は100分間であり、その時の顆粒球除去率は99%以上、リンパ球除去率は60%と炎症性の白血球である顆粒球を選択できるものであった。これは、ナノファイバー同士の隙間による効果であると考えられる。

#### 【0150】

##### 実施例23

実施例22で作製したナノファイバー不織布0.5gをオートクレーブで滅菌し、15mリットルのエンドトキシンを含む牛血清で吸着能力の評価(37℃、2時間)をしたところエンドトキシン濃度LPSが10.0ng/mリットルから1.5ng/mリットルまで減少しており、優れた吸着能力を示した。これはナイロンナノファイバーは活性表面が通常のナイロン繊維に比べはるかに多いため、アミノ末端が通常よりもはるかに多く存在しているためと考えられる。

#### 【0151】

##### 実施例23

実施例13と同様のポリマーの組み合わせで、図18の装置を用いてスパンボンド不織布を得た。この時、2軸押し出し機23での熔融温度は225℃、紡糸温度は230℃、口金面温度は217℃とした。また、口金は実施例1で用いたものと同スペック、単孔吐出量は0.8g/分、口金下面から冷却開始までの距離は12cmとした。

#### 【0152】

得られたポリマーアロイ不織布を60℃の温水で2時間処理することにより、熱水可溶性ポリマーを99%以上溶解除去し、PLAナノファイバーからなる不織布を得た。これのナノファイバー単糸直径の数平均は50nm( $2 \times 10^{-5}$  d t e x)、織度比率の98%以上が単糸織度 $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-4}$  d t e xの範囲に在り、ナノファイバーの単糸直径が45~74nmの範囲にあるものの織度比率が70%であった。

#### 【0153】



#### 実施例 24

実施例 1～6 で作製したナノファイバー集合体からなる丸編みを、ヘキサメチレンジイソシアネートと分子量 1000 のヘキサメチレンポリカーボネートからなるポリウレタンプレポリマー（分子量 3000～4000）の 15 重量%水溶液に 30 分間浸漬した。その後、丸編みを引き上げ 120℃、20 分間ポリウレタンプレポリマーを架橋させた。この操作により、ナノファイバー同士の空隙に侵入したポリウレタンプレポリマーが架橋反応により不溶化し、架橋ポリウレタンと N6 ナノファイバーからなる複合体が生成した。得られた丸編み形状の複合体は大きなストレッチ性を有すると共に粘着質の得意な表面タッチを有するものであった。

#### 【0154】

#### 実施例 25

実施例 1～6 で作製したナノファイバー集合体からなる丸編みをイオン交換水に浸漬し、その後 1, 2-ビス（トリメトキシシリル）エタンを加え、3 時間攪拌した。室温で 14 時間静置後、さらに 13 時間攪拌し、さらに室温で 14 時間静置後、さらに 7 時間攪拌し、シリカを重合した。その後、丸編みをイオン交換水で洗浄後、風乾した。この操作により、N6 ナノファイバーを鋳型とした、布帛形状の N6/シリカ複合体が得られた。これは、十分な剛性としなやかさを併せ持つ優れた材料であった。また、優れた難燃性を持つハイブリッド材料でもあった。

#### 【0155】

#### 実施例 26

実施例 25 で得られた N6/シリカ複合体を 600℃で焼成することにより、鋳型に用いた N6 を除去し、直径数十 nm の微細孔を多数有するシリカシートを得た。これは、優れた吸着、消臭性能を示した。

#### 【0156】

#### 実施例 27

実施例 9～13 で作製したポリエステルナノファイバー集合体からなる編地に吸湿剤である高松油脂（株）製“SR1000”（10%水分散品）を吸尽させ

た。この時の、加工条件は吸湿剤は固形分として20%owf、浴比1:20、処理温度130℃、処理時間1時間とした。この吸湿剤の通常のポリエステル繊維への吸尽率はほぼ0%であるが、このポリエステルナノファイバー集合体への吸尽率は10%以上であり、 $\Delta MR = 4\%$ 以上と綿同等以上の優れた吸湿性を有するポリエステル編地を得ることができた。

#### 【0157】

##### 実施例 28

実施例20で作製したポリマーアロイ短繊維不織布を3%の水酸化ナトリウム水溶液(90℃、浴比1:50)で2時間浸漬する事により、共重合PETの99%以上を除去し、N6ナノファイバー集合体からなる不織布を得た。メチルトリメトキシシランオリゴマー( $n=3\sim4$ )をイソプロピルアルコール/エチレングリコール=1/1混合溶液に溶解し、シロキサン結合を有するシリコンポリマーの重合触媒としてジブチルスズジアセテートをシランオリゴマーに対して4重量%加え、シリコンポリマーのコート液を調整した。これにN6ナノファイバー集合体からなる不織布を30℃で20分間で浸漬し、充分コート液を含浸させた。そして、この不織布をコート液から引き上げ、60℃で2分間、80℃で2分間、100℃で2分間乾燥させるとともに、シリコンの重合を進め、N6ナノファイバーがシリコンポリマーでコーティングされた不織布を得た。これは優れた撥水性と難燃性を示す物であった。

#### 【0158】

##### 実施例 29

実施例20で作製したポリマーアロイ短繊維不織布を3%の水酸化ナトリウム水溶液(90℃、浴比1:50)で2時間浸漬する事により、共重合PETの99%以上を除去し、N6ナノファイバー集合体からなる不織布を得た。これらは自重160%以上の含水率、また自重の80%以上の保水率を示し、吸水、保水性に優れたものであった。ここで、含水率、保水率はサンプルを60分間水槽に充分浸漬した後、これを引き上げ表面付着水を除去した物の重量(Ag)を測定し、その後これを遠心脱水機(3000rpmで7分間)で脱水した物の重量(Bg)を測定し、さらにこれを105℃で2時間乾燥させた物の重量(Cg)を

測定し、以下の式で計算した。

【0159】

$$\text{含水率 (\%)} = (A - C) / C \times 100 (\%)$$

$$\text{保水率 (\%)} = (B - C) / C \times 100 (\%)$$

さらに、このN6ナノファイバー集合体からなる不織布は、特に水を15%以上含んだ状態では特異的な粘着性が発現した。

【0160】

実施例30

実施例29で作製したN6ナノファイバー集合体からなる不織布を用いてパップ材基布を作製した。これに薬剤を塗布したところ、薬剤の吸尽性は良好であり、しかも優れた粘着性を示し、優れたパップ材とすることができた。

【0161】

実施例31

実施例29で作製したN6ナノファイバー集合体からなる不織布で袋を作製し、これに中袋で包んだ保冷剤を入れた。この熱冷まし用具は袋に用いた不織布に結露した水が吸収され、優れた粘着性を示すため、熱冷まし用具が患部からずれにくく、取り扱い性に優れる物であった。

【0162】

実施例32

実施例1のポリマーアロイ繊維を用い、実施例29で作製したN6ナノファイバー集合体からなる不織布のケミカル汚染物質の除去能力を以下のようにして評価した。0.01m<sup>3</sup> (10リットル) のテドラーバッグ中央に、サンプル片5gを置き、これに大気を流入させ、さらにケミカル汚染物質を所望の濃度となるように投入した。この汚染空気を経時的にサンプリングし、ガスクロマトグラフィーでテドラーバッグ中のケミカル汚染物質濃度をモニタリングした。

【0163】

ケミカル汚染物質としてホルムアルデヒド、トリメチルアミン、イソ吉草酸、フタル酸ジオクチルの除去を評価したところ、優れた除去能力を示した (図19~22)。

## 【0164】

## 比較例 9

市販のPET不織布を用いて実施例32と同様にケミカル汚染物質の除去能力を評価したが、ほとんど除去能力は無かった（図19～22）。

## 【0165】

## 【発明の効果】

本発明の単糸織度ばらつきの小さなナノファイバー集合体により、これまでにない風合いの布帛や高性能研磨布を得ることができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1のポリマーアロイ繊維の横断面を示すTEM写真である。

【図2】 実施例1のナノファイバーの単糸織度ばらつきをあらわす図である。

【図3】 実施例1のナノファイバーの単糸織度ばらつきをあらわす図である。

【図4】 実施例1のナノファイバー集合体の繊維側面の状態を示す光学顕微鏡写真である。

【図5】 実施例1のナノファイバー集合体の繊維側面の状態を示すSEM写真である。

【図6】 実施例1のナイロンナノファイバーの集合体繊維横断面を示すTEM写真である。

【図7】 実施例1の可逆的水膨潤性を示す図である。

【図8】 比較例4の超極細糸の単糸織度ばらつきをあらわす図である。

【図9】 比較例4の超極細糸の単糸織度ばらつきをあらわす図である。

【図10】 比較例5の超極細糸の単糸織度ばらつきをあらわす図である。

【図11】 比較例5の超極細糸の単糸織度ばらつきをあらわす図である。

【図12】 紡糸機を示す図である。

【図13】 口金を示す図である。

【図14】 延伸機を示す図である。

【図15】 紡糸機を示す図である。

【図16】 紡糸機を示す図である。

【図17】 紡糸機を示す図である。

【図 18】 スパンボンド紡糸装置を示す図である。

【図 19】 実施例 32 のホルムアルデヒドの除去能力を示す図である。

【図 20】 実施例 32 のトリメチルアミンの除去能力を示す図である。

【図 21】 実施例 32 のイソ吉草酸の除去能力を示す図である。

【図 22】 実施例 32 のフタル酸ジオクチルの除去能力を示す図である。

【符号の説明】

- 1：ホッパー
- 2：溶融部
- 3：スピンプロック
- 4：紡糸パック
- 5：口金
- 6：チムニー
- 7：糸条
- 8：集束給油ガイド
- 9：第 1 引き取りローラー
- 10：第 2 引き取りローラー
- 11：巻き取り糸
- 12：計量部
- 13：吐出孔長
- 14：吐出孔径
- 15：未延伸糸
- 16：フィードローラー
- 17：第 1 ホットローラー
- 18：第 2 ホットローラー
- 19：第 3 ローラー（室温）
- 20：延伸糸
- 21：1 軸押出混練機
- 22：静止混練器
- 23：2 軸押出混練機

2 4 : チップ計量装置

2 5 : イジェクター

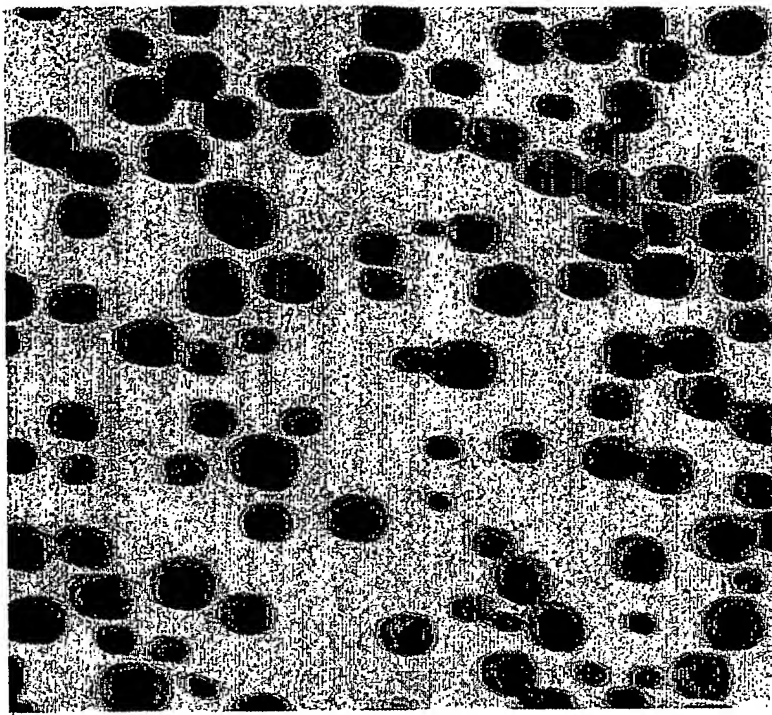
2 6 : 開織板

2 7 : 開織糸条

2 8 : 捕集装置

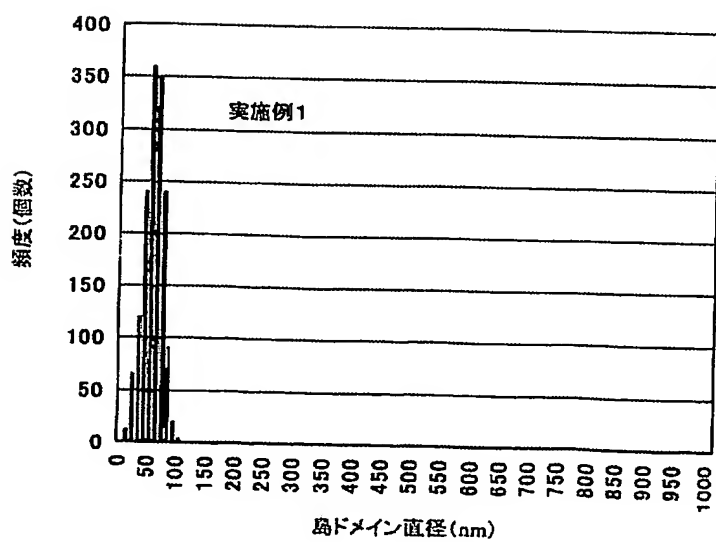
【書類名】 図面

【図 1】

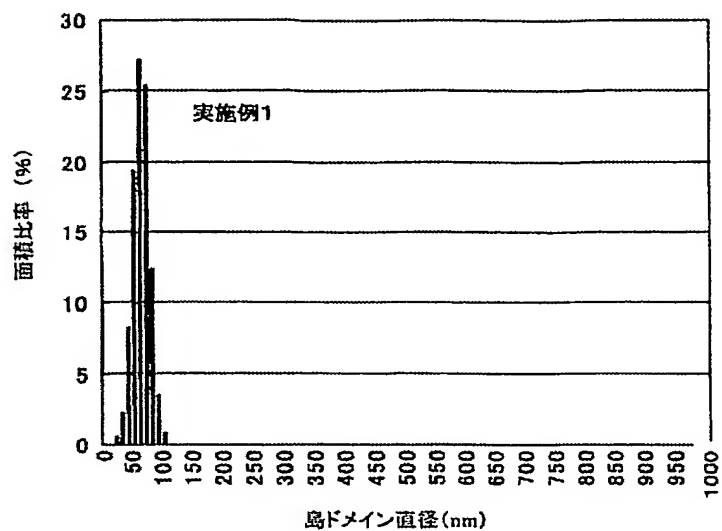


— 100nm

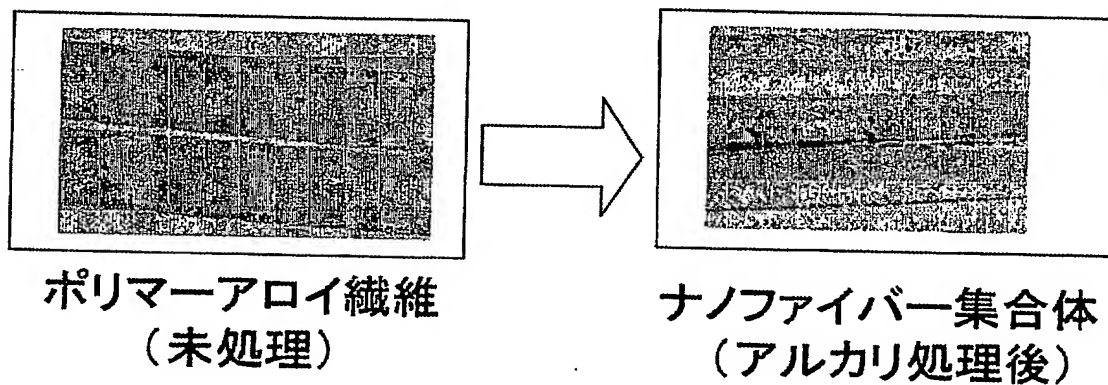
【図 2】



【図 3】

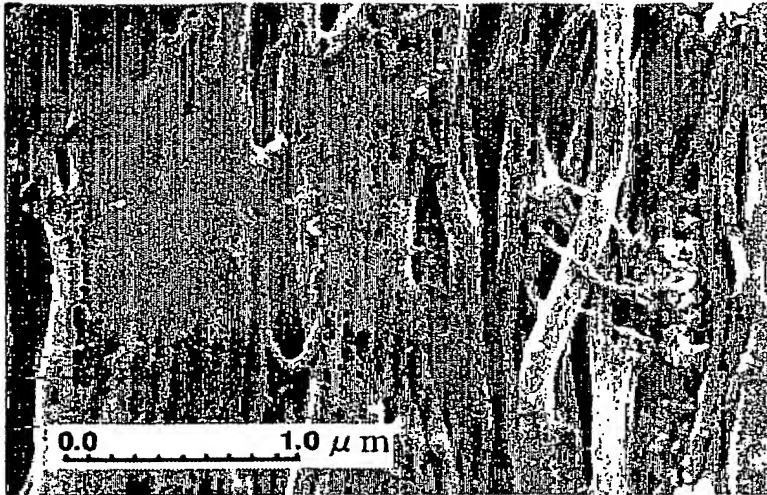


【図 4】

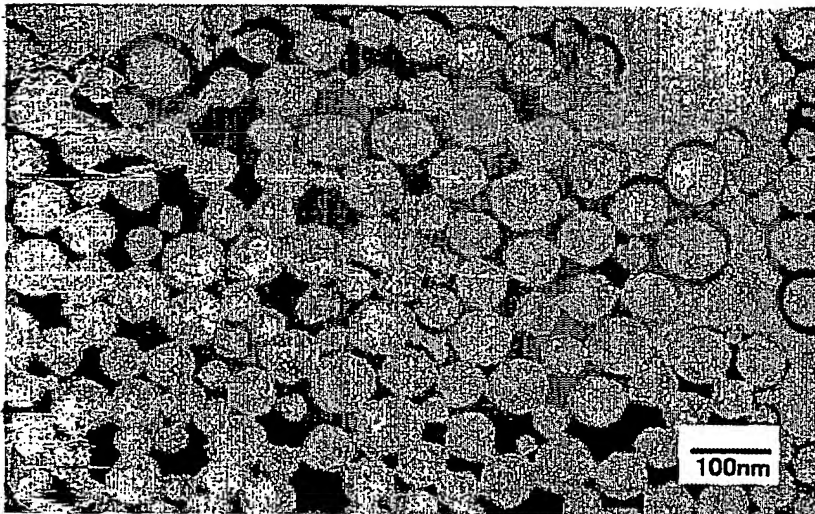




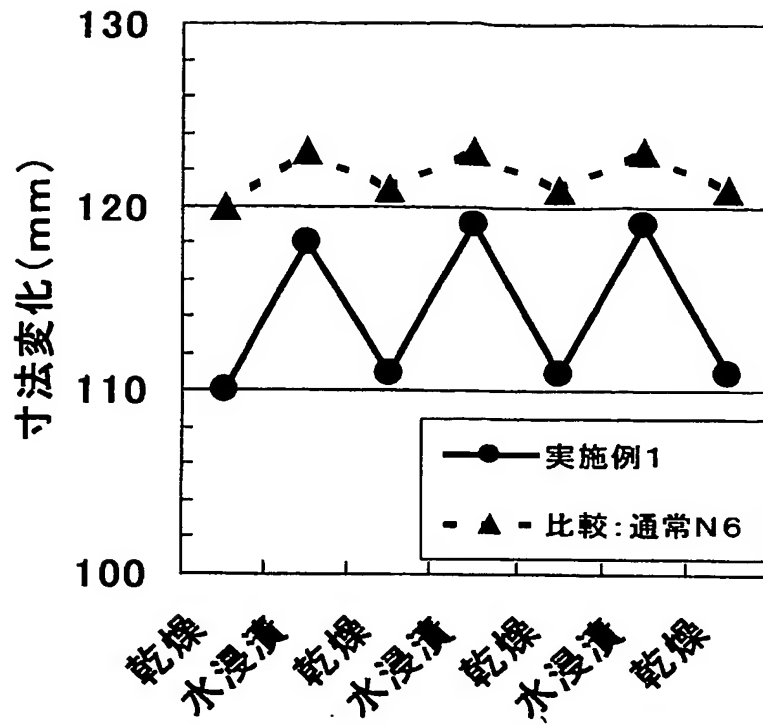
【図 5】



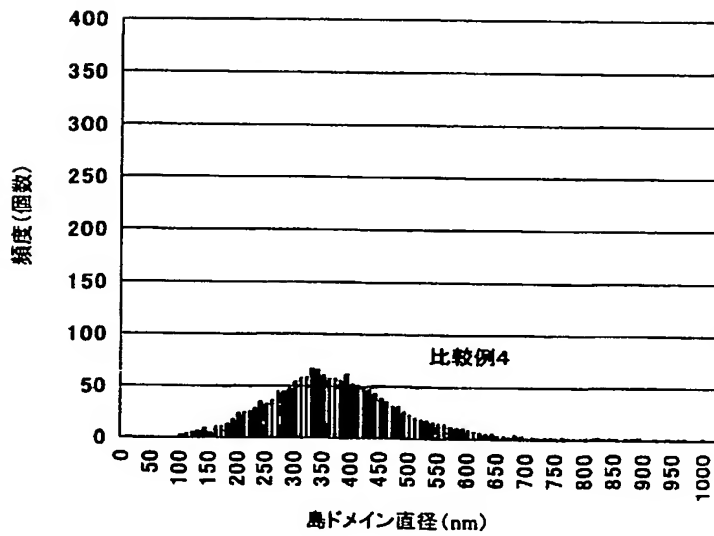
【図 6】



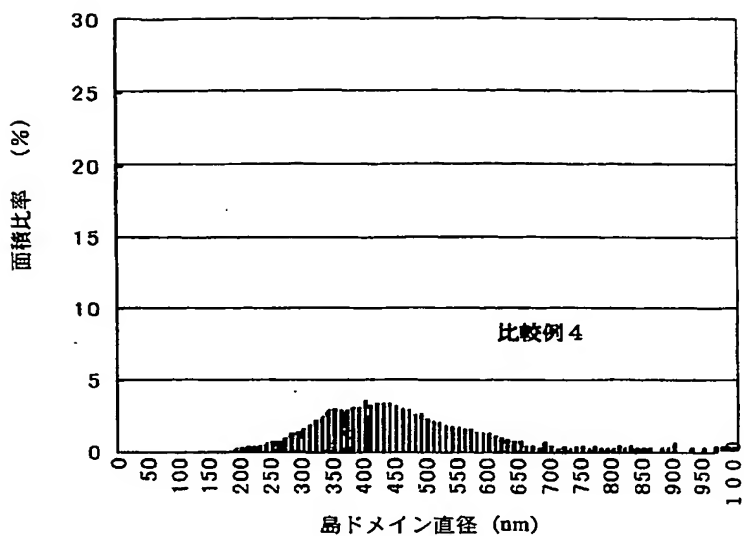
【図 7】



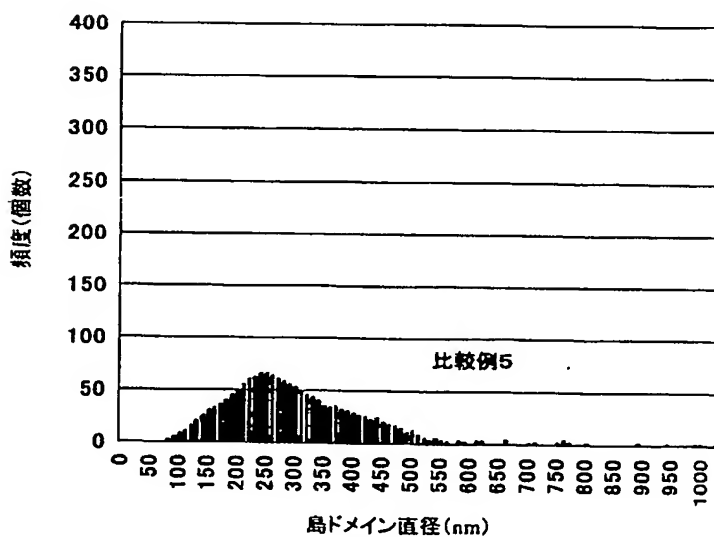
【図 8】



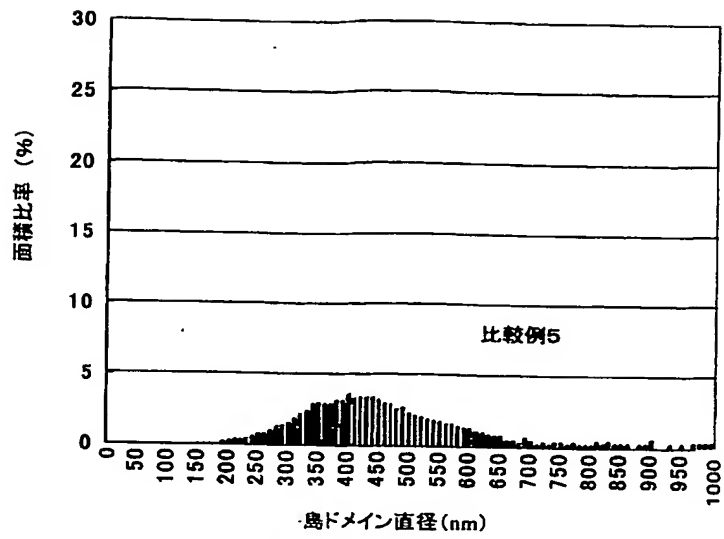
【図 9】



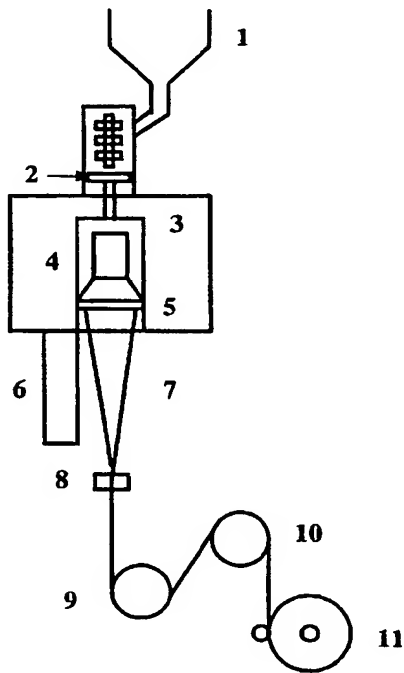
【図 10】



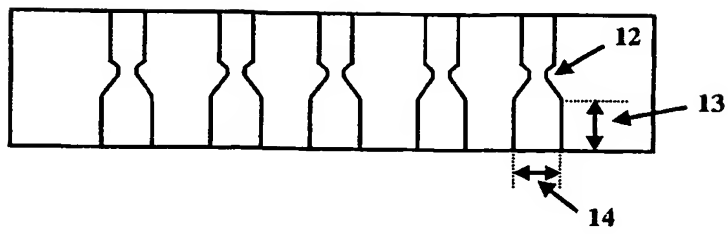
【図 1 1】



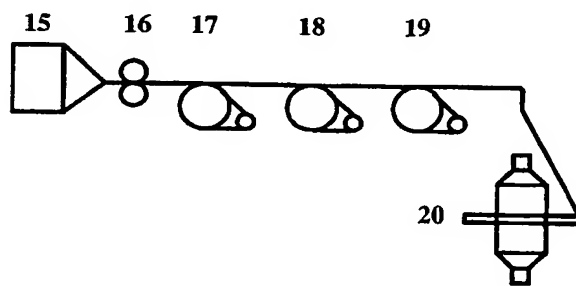
【図 1 2】



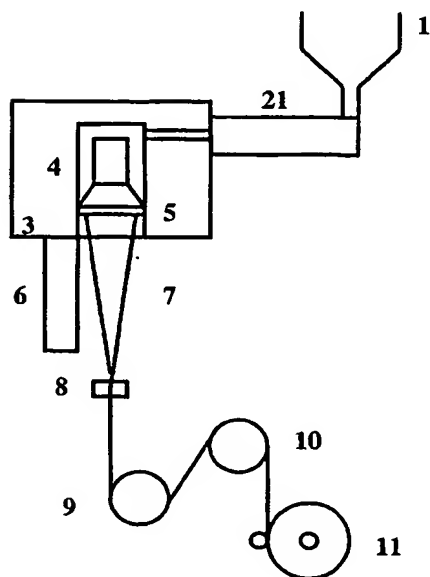
【図 13】



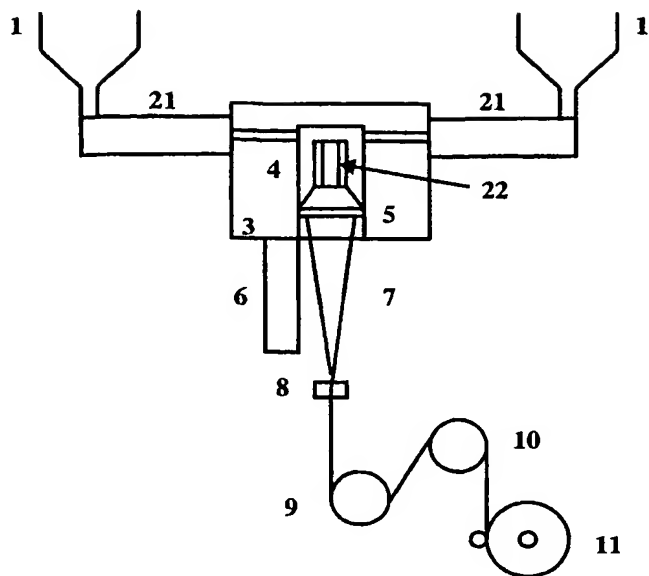
【図 14】



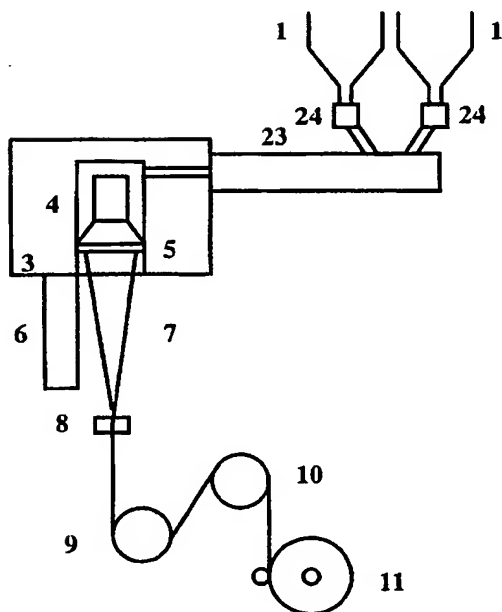
【図 15】



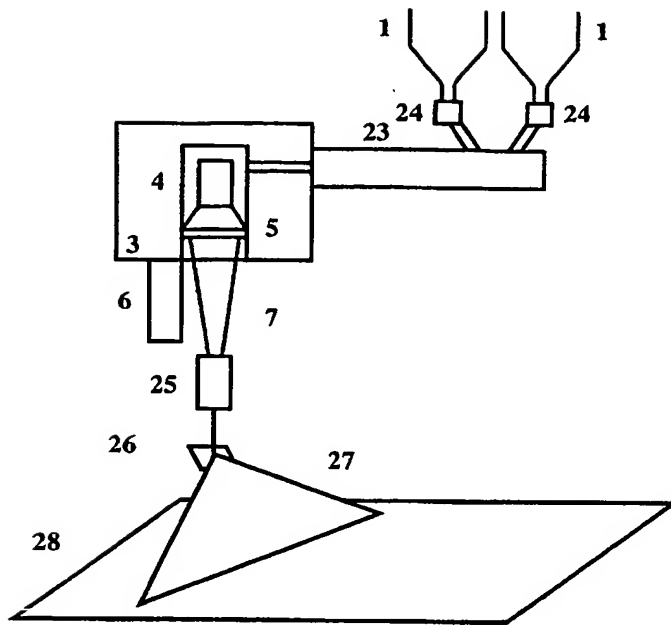
【図 16】



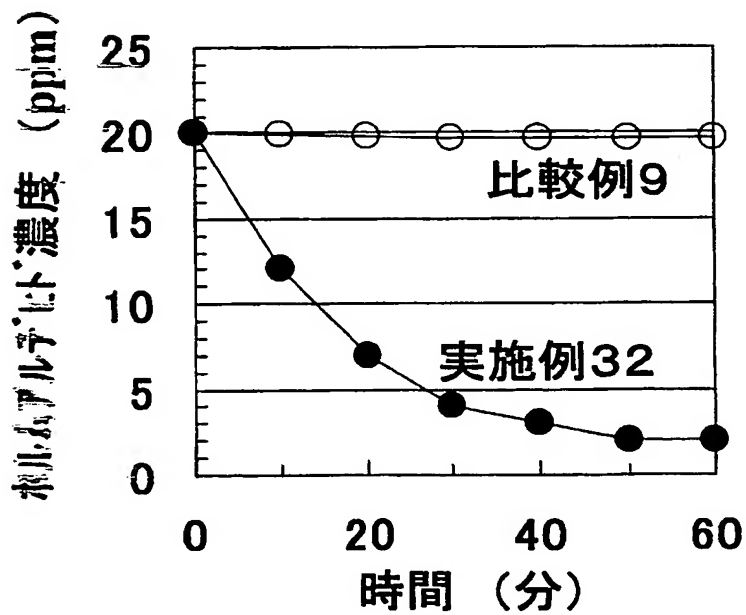
【図 17】



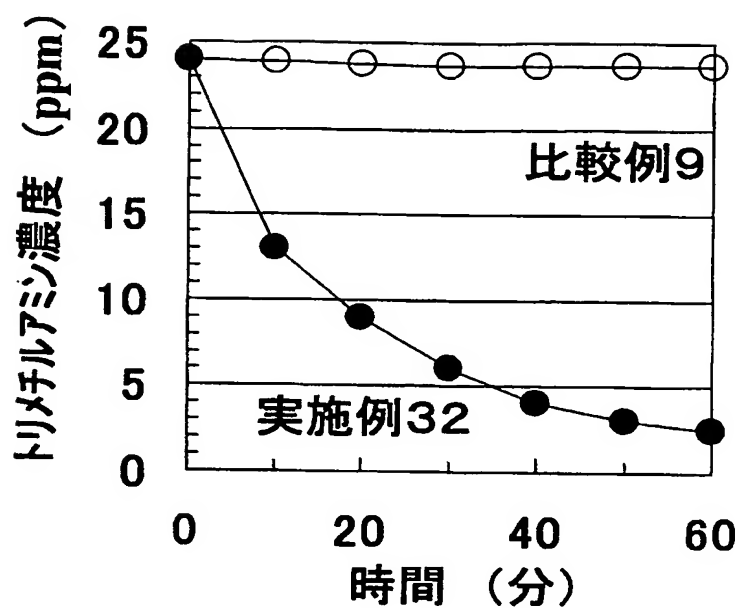
【図 18】



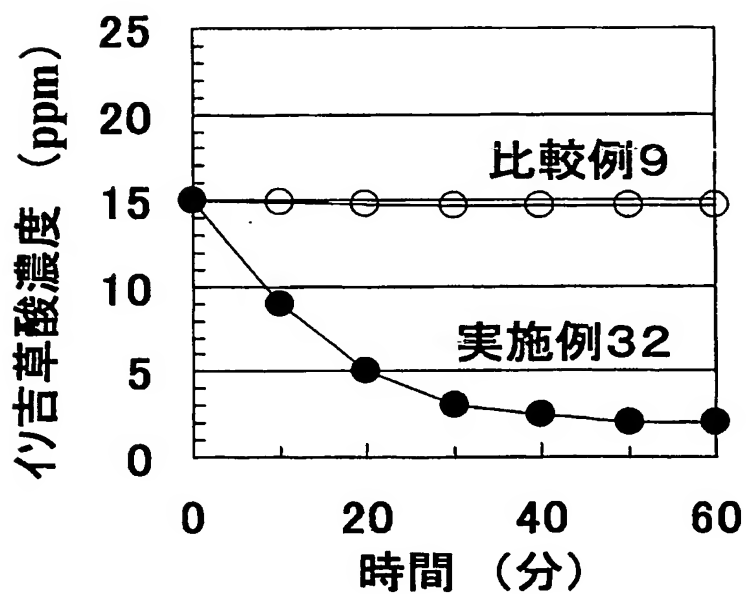
【図 19】



【図 20】

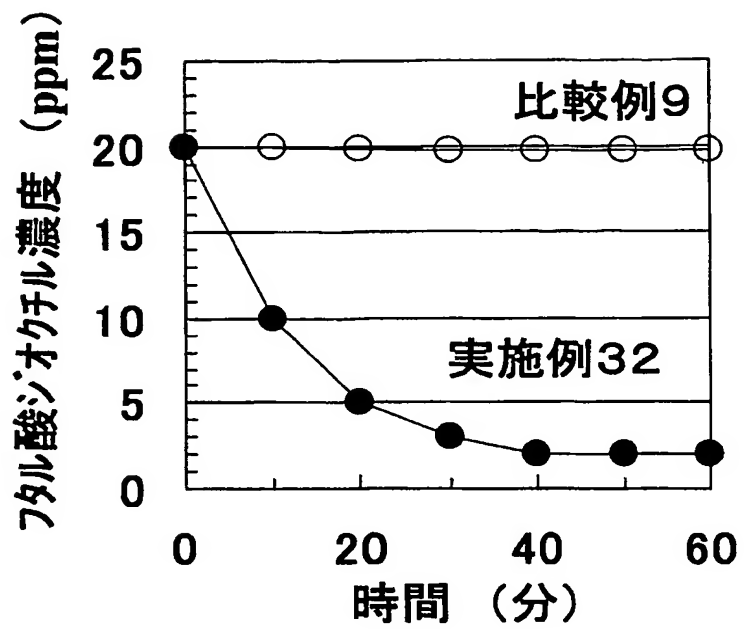


【図 21】





【図 22】



**【書類名】 要約書****【要約】**

**【課題】** 本発明は、繊維・繊維製品形状やポリマーに制約が無く、広く応用展開可能な単糸繊度ばらつきの小さなナノファイバーを得るための前駆体として好適な、溶解性の異なるポリマーが超微分散したポリマーアロイ繊維を提供するものである。

**【解決手段】** 少なくとも 2 種の溶解性の異なる有機ポリマーからなる海島構造繊維であって、島成分が難溶解性ポリマー、海成分が易溶解ポリマーからなり、島ドメインの数平均直径が  $1 \sim 100 \text{ nm}$  であり、島ドメインの 60 % 以上が直径  $1 \sim 100 \text{ nm}$  のサイズである、ポリマーアロイ繊維。

**【選択図】** 図 1

特願 2002-315726

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000003159]

1. 変更年月日

2002年10月25日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

氏 名

東レ株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**